АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVIII

4
ВЫПУСК

АПРЕЛЬ
1954

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН

Главный редактор Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

Зам. главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ
Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

Адрес редакции: Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ

П. М. Стадник

Выяснение природы явлений, сопровождающих процессы окисления веществ, представляет большой практический и теоретический интерес. Это относится в одинаковой мере как к взрывному, холоднопламенному, так и к окислению по методу диффузионного пламени. Последнее, нужно сказать, относится к наименее изученным типам пламен.

В литературе, когда речь идет об окислительном процессе, протекающем при достаточно высокой температуре, говорят о тепловой реакции, особенно, когда вопрос касается стационарного пламени. Между тем изучение диффузионных пламен нашим методом, основанным на «закалке» реакции на поверхности холодной воды, показывает, что, независимо от метода работы, окисление вещества во всех случаях проходит через весьма сходные стадии.

В настоящем сообщении приводятся данные по изучению влияния электрического поля на выход различных промежуточных продуктов окисления пропано-бутановой смеси методом диффузионного пламени, а также результаты окисления водорода этим методом.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Опыты проводились на установке описанной более подробно в нашем предыдущем сообщении [1]. Основная рабочая часть прибора приведена на рис. 1. Факел диффузионного пламени, образующийся над верхним срезом горелки *4*, в продолжение всего опыта находится в центральной трубке реакционного сосуда *1*. Внутренние стенки трубки беспрерывно омываются дестиллированной водой, циркуляция которой обеспечивается не показанным на рис. 1 стеклянным центробежным насосом. Количество воды, заливаемое в установку перед каждым опытом, составляло 400 мл.

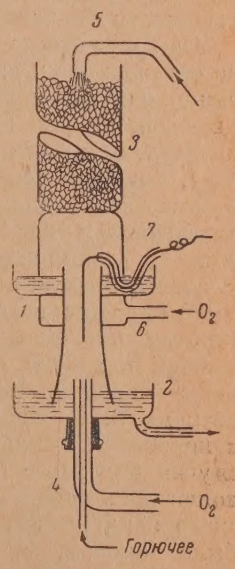


Рис. 1

Вода в течение всего опыта под влиянием насоса, совершает следующий путь: из колокола *2*, пройдя холодильник (на рисунке не показан), попадает в насос, дальше через второй холодильник и трубку *5* поступает на колонку *3*, стекает в колпак реакционного сосуда, переливается через края реакционной трубки, по внутренним стенкам стекает снова в колокол *2*. Колонка *3* представляет собою стеклянную трубку диаметром около 45 мм, набитую кусочками стекла. Горючее — пропано-бутановая смесь (50% C_3H_8; 40% C_4H_{10} и 10% C_5H_{12}) или водород — подводится к центральной трубке горелки *4*.

Кислород, необходимый для горения, подавался двумя путями — меньшая часть O_2, необходимая для стабилизации пламени, поступала в боковой патрубок горелки *4*, а другая часть подводилась непосредственно к реакционной трубке *1* через боковой патрубок *6*, припаянный к особой муфте, окружающей верхнюю часть. Из образованной таким образом полости кислород проходил через ряд маленьких отверстий и мелкими пузырьками увлекался ниспадающим по внутренним стенкам слоем воды и отделялся от последней в нижней части реакционного сосуда. Для создания электрического поля внутри реакционной трубки в центре ее помещался платиновый электрод, представляющий собою проволочку, впаянную в стеклянную трубочку *7*, помещающуюся в колпаке реакционного сосуда.

Постоянный ток, напряжением около 2500 V, подводился к реакционному сосуду *1* и указанной выше платиновой проволочке, расположенной в центре диффузионного пламени. Поскольку сосуд был сделан из металла, то разность потенциалов возникала между проволочкой и слоем стекающей вниз воды.

PRINTED IN U. S. S. R.

Опыты проводились с электролитическим кислородом и водородом, а пропано-бутановая смесь являлась техническим продуктом, имевшим согласно паспорту вышеприведенный состав.

Для случая пропано-бутановой смеси в циркуляционной воде определялись: перекиси иодометрическим методом, с учетом особенностей поведения перекисей при анализе [2], альдегиды по иодометрическому методу Гагедорна-Иенсена и кислоты путем титрования 100 мл воды 0,01 N раствором щелочи с метилоранжем в качестве индикатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНО-БУТАНОВОЙ СМЕСИ

При отсутствии электрического поля в реакционной трубке имеет место образование как перекисей, альдегидов, так и кислот. Соотношение между этими продуктами и выходы каждого из них ясны из рис. 2, где по оси x отложены отношения количества кислорода, фактически подведенного к пламени, к количеству, необходимому для окисления в CO_2 и воду. По оси y отложены значения выхода каждого продукта в молях на моль сгоревшей пропано-бутановой смеси, умноженные на 10^3.

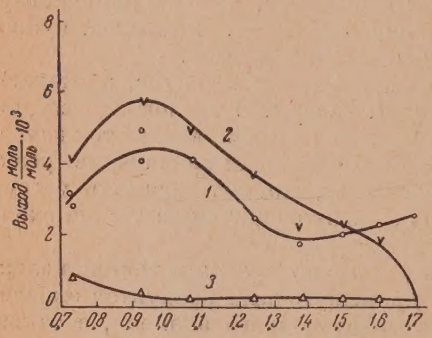


Рис. 2

Из рисунка следует, что максимальные выходы продуктов имеют место при недостатке кислорода — именно 0,9 от стехиометрического количества. Кривая *2*, отражающая выход альдегидов, расположена выше кривой перекисей и лишь при избытке кислорода, равном 1,7, образование альдегидов падает до нуля. Образование кислот в случае недостатка кислорода несколько больше, чем в случае избытка кислорода, однако все время сохраняет небольшие значения.

Особый интерес представляет выяснение влияния электрического поля на образование этих же продуктов. Результаты опытов по изучению этого влияния представлены на рис. 3, имеющем те же значения координат, как и на рис. 2. Знаками *1*, *1'* и *3* отмечены кривые соответственно для перекисей, альдегидов и кислот в случае, когда реакционная трубка (а значит, и омывающая стенки вода) служила катодом, а платиновая проволочка, расположенная в центре факела пламени,— анодом. Кривые с отметками *2*, *2'* относятся также к перекисям и альдегидам для случая обратного подключения полюсов источника электрического напряжения, т. е. вода была анодом, а платиновая проволока — катодом. При рассмотрении рисунка наблюдается различная зависимость выходов продуктов от количества подаваемого для горения кислорода. Прежде всего отчетливо видно, что выход как альдегидов, так и перекисей, особенно при недостатке кислорода, подаваемого в реакционный сосуд (0,92 от стехиометрического), значительно возрастает, когда вода служит катодом. Сравнение рис. 2

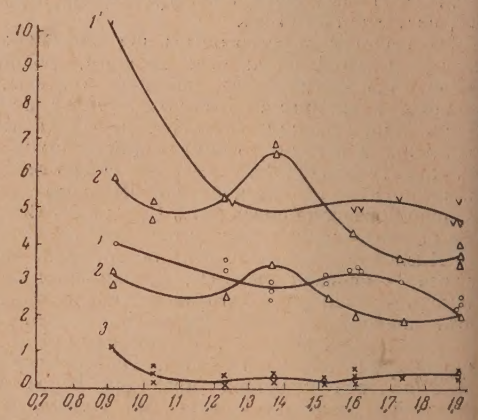


Рис. 3

и 3 показывает, что увеличенный выход этих продуктов обусловлен именно влиянием электрического поля — выход остается в среднем в два раза большим по сравнению с опытом в отсутствие электрического поля.

Для случая анодной поляризации воды при избытке кислорода, равном 1,38 от теории, на кривых *2* и *2'* ясно видны максимумы, которые обусловлены влиянием электрического поля. Природа этих максимумов, однако, остается пока непонятной.

Снятие полярограмм для циркуляционной воды, проведенное с целью идентификации перекисей и альдегидов, дало возможность установить природу этих продуктов.

Для перекисей полярограммы снимались на фоне 0,01 *N* раствора HCl, который является для этих веществ [3] наиболее подходящим. Волны, обнаруженные нами на полярограммах, на основании литературных данных по потенциалам восстановления перекисей [4—6], дали возможность установить, что при окислении пропано-бутановой смеси образуются: метилгидроперекись, перекись этила и перекись водорода. Волна при —1,05V не идентифицирована.

Природа альдегидов выяснена снятием полярограмм на фоне 0,2 *N* NH_4Cl.

Из полярограмм, одна из которых приведена в предыдущем сообщении [1], явствует, что в циркуляционной воде присутствуют: ацетальдегид или пропионовый альдегид, дающий волну при таком же значении потенциала, и формальдегид.

ДАННЫЕ ПО ОКИСЛЕНИЮ ВОДОРОДА

Окисление водорода проводилось на той же установке, как и окисление пропано-бутановой смеси. Водород подавался в центральную трубку горелки, или же горелка из установки вынималась, а вместо нее ставилась трубка из тугоплавкого стекла. Такая замена горелки на стекло заметных влияний на результаты опыта не оказывала. Кислород же при окислении водорода подавался только в боковую трубку реакционного сосуда.

Вначале мы полагали, что в циркуляционной воде будет присутствовать только H_2O_2, которую можно титровать обычным путем при помощи 0,01*N* $KMnO_4$. Поэтому анализ проводился следующим образом: 100 мл циркуляционной воды подкислялись 5 мл разбавленной H_2SO_4 и титровались раствором перманганата указанной концентрации. Однако мы с первых же опытах обратили внимание на то, что в течение длительного времени не удается добиться устойчивой окраски раствора, характеризующей конец титрования. Многократно проведенные титрования с целью выяснения этой особенности показали, что если протитрованную пробу оставить некоторое время стоять, то окраска раствора, обусловленная перманганатом, исчезает, и для достижения конца титрования нужно прибавить снова некоторое число миллилитров раствора $KMnO_4$. Пример одного из таких титрований показан в табл. 1.

Таблица 1

Число миллилитров 0,01 *N* $KMnO_4$, пошедших на титрование	30,5	32,8	34,3	35,1	36,1	36,8	37,4	38,1
Разница	2,3	1,5	0,8	1,0	0,7	0,6	0,7	

Верхний ряд цифр этой таблицы показывает число миллилитров 0,1 *N* раствора $KMnO_4$, пошедших от начала титрования до окрашивания рас-

твора, сохраняющегося 0,5 мин. Каждое последующее дотитровывани проводилось через 2,5 мин. Нижний ряд представляет число миллилитров ушедших на титрование H_2O_2, образовавшегося за каждые 2,5 мин. (раз ница двух смежных чисел верхней строки).

Из такого хода процесса титрования можно заключить, что в циркуля ционной воде наряду с H_2O_2 содержится вещество, которое при распад дает перекись водорода. Аналитиче скими методами было установлено, чт в воде кроме H_2O_2 и O_3 присутствует значительных количествах вещество имеющее окислительные свойства, вы деляющее иод из иодистого калия.

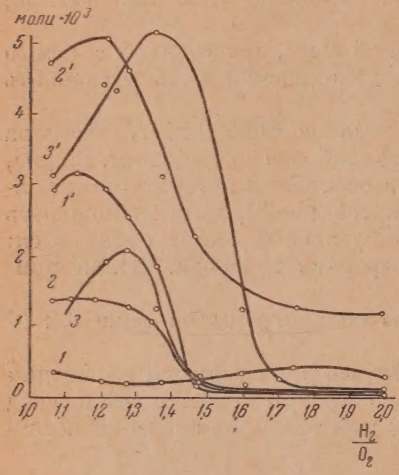


Рис. 4

Исходя из этого, дальнейшие анализ проб проводились по следующему методу Проба циркуляционной воды в объеме 100 м подкислялась H_2SO_4 и титровалась 0,01 N раствором $KMnO_4$ до не исчезающей в тече ние минуты окраски раствора. По получен ным данным рассчитывался выход перекиси молях на моль сгоревшего водорода. Затем пробе добавлялся раствор KJ, проба герме тически закрывалась и в темном месте остав лялась стоять на сутки. На следующий день выделившийся J_2 оттитровывался 0,01 N гипо сульфитом. Найденный выход этого веществ в эквивалентах H_2O_2 относился к молю сгорев шего водорода.

Минимально анализы проводились в дву кратной повторности, а в некоторых случая повторность доводилась до шести.

Для исключения влияния озона перед добавлением KJ к пробам последние про дувались электролитическим водородом в течение 15 мин., но это существенных изме нений в анализы не вносило.

Таким образом, вещество-окислитель является не озоном, а одной и высших перекисей водорода, которая перманганатом не титруется.

На рис. 4 нанесены в виде кривых результаты трех серий опытов с диаметрами сосудов: 14, 20 и 22,5 мм. Этим диаметрам сосудов соответствует порядок нумерации кривых: *1*, *2* и *3* для перекиси водорода и *1'*, *2'* и *3'* для высшей перекиси водорода.

По оси абсцисс отложены соотношения $H_2 : O_2$, а по оси ординат выходы каждого из продуктов в молях на моль сгоревшего водорода, умноженные на 10^3.

Из положения и хода кривых ясно видно, что при горении водорода перекиси образуется значительно меньше, чем высшей перекиси. Оптимальные условия для образования обоих видов перекисей соответствуют отношению $H_2 : O_2$ от 1,15 до 1,35, дальнейшее увеличение этого отношения вызывает резкое уменьшение выхода, и уже при отношении 1,7 образование их почти не имеет места. Интересным является также вопрос о зависимости выхода перекисей от диаметра реакционного сосуда. Влияние диаметра може видеть уже из рис. 4. Однако более наглядно это следует из рис. 5 и

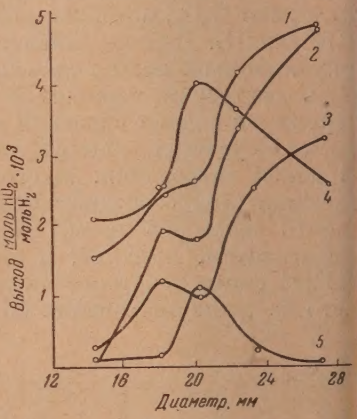


Рис. 5. *1* — $H_2 : O_2 = 1,4$; *2* - $H_2 : O_2 = 1,5$; *3* — $H_2 : O_2 = 1,6$; *4* - $H_2 : O_2 = 1,21$; *5* — $H_2 : O_2 = 2,0$

Рис. 5 представляет сводку результатов по зависимости выхода высше перекиси от диаметра реакционного сосуда, выраженных условно в моля

$H_2O_2 \cdot 10^3$, при различных отношениях $H_2 : O_2$. Рис. 6 представляет такую же сводку результатов для образования перекиси водорода, причем кривые построены в тех же координатах. Из приведенных графиков явствует, что в общем выход перекисей увеличивается при увеличении размеров реакционного сосуда, в пределах отношений $H_2 : O_2$ от 1,21 до 1,6.

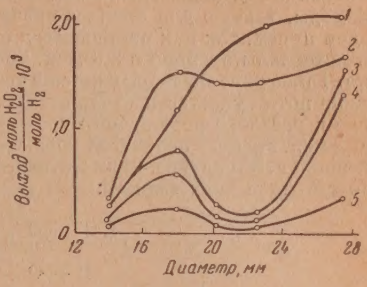


Рис. 6. *1* — $H_2 : O_2 = 1,21$; *2* — $H_2 : O_2 = 1,37$; *3* — $H_2 : O_2 = 1,49$; *4* — $H_2 : O_2 = 1,6$; *5* — $H_2 : O_2 = 2,0$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Проведенное изучение особенностей диффузионных пламен окисления пропано-бутановой смеси и водорода кислородом позволяет сделать некоторые интересные общие выводы.

Сильное влияние электрического поля на пламена, сопутствующие окислению органических веществ, впервые изученное сотрудниками Днепропетровского горного института [7], находит свое объяснение в том, что в пламени, помещенном в электрическое поле, происходит сильная ионизация, протекание которой облегчается наличием в пламени возбужденных молекул. Ускоренные полем ионы и электроны при столкновении с нейтральными молекулами вызывают значительное возрастание концентрации ионов. Так как более подвижные электроны быстро притягиваются к положительному электроду, то пламя оказывается положительно заряженным и притягивается к отрицательному полюсу. Таким образом электрические свойства пламени, видимо, не имеют непосредственного отношения к химическим процессам, развивающимся в пламени.

Вышеупомянутые исследователи установили, что влияние поля на пламя сказывается тем сильнее, чем больше недостаток кислорода в горючей смеси.

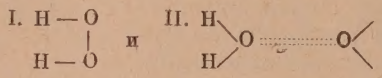
В наших опытах установлено также, что влияние поля на пламя сказывается тем сильнее, чем меньше кислорода подведено для горения. Такое влияние на основании вышеупомянутых работ может объясняться тем, что нейтральные молекулы газа, увлекаемые движением ионов (например, типа C_2) к отрицательно заряженной воде, обуславливают сгорание газа непосредственно у поверхности воды, что облегчает улавливание последней промежуточных продуктов. Наоборот, если платиновая проволочка служит катодом, то промежуточные продукты могут подойти к поверхности воды только в результате диффузии, что в условиях высокой температуры приводит к распаду большинства малостойких молекул. Сам факт улавливания в диффузионном пламени таких продуктов, как CH_3OOH, $C_2H_5OOC_2H_5$, альдегидов и кислот, свидетельствует, что механизм окисления в этом случае ничем не отличается от взрывного или холоднопламенного процессов, где цепная природа реакции является общепризнанной. Об этом же говорят и опыты по изучению диффузионного пламени водорода.

Действительно, разве можно, стоя на позициях тепловой теории горения, уяснить себе причину появления в пламени водорода такого продукта, как H_2O_2 или высших перекисей.

Проведенное изучение диффузионного пламени водорода нашим методом позволяет внести важные коррективы в существующее представление о механизме реакции окисления. Прежде всего нами показано, что кроме перекиси водорода улавливается в значительно больших количествах другое вещество, которое обладает всеми свойствами перекиси, однако в отличие от H_2O_2 не титруется перманганатом. Так как наш метод поз-

воляет накопить его в больших количествах, то можно надеяться на возможность изучения его свойств уже в ближайшее время.

Не менее важными являются и наши наблюдения над поведением раствора при титровании H_2O_2 перманганатом. В самом деле, чем объяснить, что пробу циркуляционной воды, взятую для анализа сразу же после окончания опыта, нельзя оттитровать в один прием, так как появившееся окрашивание исчезает. Дотитрование раствора через интервалы времени в 2,5 мин. требует каждый раз около 1 мл раствора перманганата. Такое явление наблюдается в течение довольно длительного времени — до 30 мин. только потом удается раствор оттитровать, мы считаем, что это указывает на присутствие в растворе перекисного соединения более богатого кислородом, чем H_2O_2, как например, высших перекисей водорода, на существование которых уже давно имеются указания в литературе. Если согласиться с мнением Райкова [8], что перекись водорода может быть в двух формах:



из которых форма II предполагает наличие четырехвалентного кислорода, то можно считать вполне закономерным существование различных соединений водорода с кислородом, более богатых кислородом чем H_2O или H_2O_2.

Нет сомнения, что распад одной из высших перекисей обуславливает появление в растворе дополнительных количеств перекиси водорода, что вызывает необходимость дотитрования раствора при определении наличной в циркуляционной воде перекиси после окончания опыта.

Необходимо также отметить, что современные схемы цепного механизма окисления водорода вовсе не отражают сущности процесса образования озона, а между тем последний образуется как при взрыве смеси $H_2 + O_2$ [9, 10], так и при окислении по методу диффузионного пламени. Очевидно, что образование перекисей, как и образование озона, связано с развитием цепей, имеющих место и в диффузионном пламени.

По взглядам В. Н. Кондратьева [11], В. В. Воеводского и А. Б. Налбандяна [12], а также некоторых других авторов, развитие цепного механизма процесса окисления водорода может быть представлено схемой:

$$H + O_2 + M = HO_2 + M, \quad (1)$$

$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH, \quad (2)$$

$$OH + H_2 = H_2O + H. \quad (3)$$

Исчезновение радикала HO_2, однако, может происходить и иным путем

$$HO_2 + H_2O = H_2O_2 + OH. \quad (4)$$

Нам кажется, что почти с такой же вероятностью, как по уравнению (4), радикал HO_2 может исчезнуть по схеме:

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H, \quad (5)$$

$$HO_2 + O_2 = O_3 + OH. \quad (6)$$

В результате таких двух процессов возникновения озона, как и перекиси, могут считаться одинаково вероятными. Имеющиеся в нашем распоряжении в настоящее время данные, подтверждают такую взаимосвязь кривой выхода озона и перекиси водорода.

Приведенные в настоящем сообщении данные о зависимости выхода перекисей, альдегидов и кислот от соотношения горючее : кислород, от диаметра реакционного сосуда, ясно указывают на цепную природу механизма реакций окисления в диффузионном пламени. С такими явлениями всегда имеют дело при холоднопламенном или взрывном окислении углеводородов. Это убеждает в том, что, независимо от типа пламени, окисление вещества проходит через одни и те же стадии, т. е. цепные элементарные реакции протекают в определенной последовательности, при этом

вещество проходит различные степени окисления. Для случая пропано-бутановой смеси эти стадии, видимо, будут такими: исходное вещество→ → перекись→ альдегид → кислота→CO_2 + H_2O, для водорода, видимо:

$$H_2 \rightarrow HO_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O.$$

Конечно, условия опыта могут оборвать цепь на каком-либо звене или выдвинуть на первый план преимущественно какую-либо одну реакцию из нескольких возможных элементарных процессов. Это может изменить характер перехода одной стадии процесса в другую. Так, например, столкновение H_2 с O_2 может вызвать переход HO_2 [по реакции (6)] в O_3 и OH. Последний даст воду по реакции (3) и, таким образом, в некоторых звеньях цепи может выпасть стадия перекиси. Видимо, наиболее правильным будет такой подход к пониманию сущности окислительных процессов.

ВЫВОДЫ

1. Изучено разработанным нами методом диффузионное пламя окисления пропано-бутановой смеси кислородом и выяснено влияние на это пламя электрического поля.

2. Установлено, что электрическое поле повышает выход промежуточных продуктов не только в случае недостатка кислорода, необходимого для окисления пропано-бутановой смеси в CO_2 и воду, но и при количествах, значительно превышающих стехиометрические.

3. Изучено диффузионное пламя водорода разработанным нами методом. Найдено, что при окислении в качестве промежуточных продуктов образуются H_2O_2, O_3 и вещество с окислительными свойствами, которое после оттитровывания перекиси водорода определяется иодометрическим методом. Это вещество может быть только высшей перекисью водорода.

4. Результаты проведенной работы позволяют считать, что и в случае диффузионного пламени механизм окислительного процесса остается цепным.

5. Высказаны взгляды на цепную природу окислительных процессов в пламенах, в основе которых лежит идея, что вещество при воздействии кислорода, прежде чем превратиться в окончательные продукты реакции, последовательно проходит определенные стадии окисления. Характер каждой стадии определяется природой вещества, а особенности перерастания каждой предыдущей стадии в последующую зависят от условий опыта.

Ужгородский государственный университет

Поступила 5.V.1952

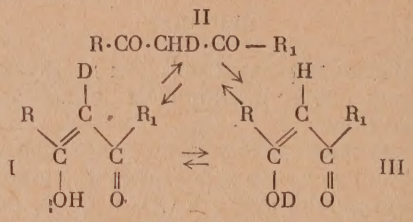
ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Стадник и О. К. Бодня, Журн. физ. химии, 26, 1173, 1952.
2. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостопиздат, 1949.
3. И. А. Коршунов, Уч. зап. Горьк. ун-та, 15, 133, 1949.
4. В. Штерн и С. Поляк, Журн. общ. химии, 1, 21, 1940.
5. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. аналит. химии, 1, 211, 1946.
6. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. И. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, Москва, 1940.
7. Journ. Chem. Phys., 21, 469, 1924. Phys. Zs. Sow. 2, 52, 1932; 8, 541, 1935; 9, 268, 1936. ЖЭТФ, 5, 1260, 1935; Журн. физ. химии, 2, 530, 1931.
8. P. Raikow, Zs. anorg. allg. Chem., 168, 297, 1928.
9. М. В. Поляков и П. М. Стадник, Phys. Zs. d. Sow., 3, 617, 1933.
10. П. М Стадник, Механизм взрывной реакции между водородом и кислородом, Диссертация, ИФХ, Днепропетровск, 1937.
11. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучен. газовых реакций, Изд-ва АН СССР, М.—Л., 1944.
12. В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян, Кинетика цепных реакций окисления, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КЕТО-ЭНОЛЬНЫХ ТАУТОМЕРОВ МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

Д. Н. Шигорин

В нашей работе [1] были исследованы спектры комбинационного рассеяния дейтероацетилацетона и дейтероацетоуксусного эфира. В рассматриваемых случаях возможны следующие равновесия



(a)

Наличие молекул I, II, III, может быть оценено при помощи колебательных спектров. Действительно, характеристическая частота двойной связи C = C в системе H — O — C = C — D снижена по сравнению с частотой C = C в системе D — O — C = = C — H.

В спектре дейтероацетилацетона наблюдаются две частоты 1600 (1 *b*) см$^{-1}$ и 1532 (10) см$^{-1}$. Сниженная, но очень интенсивная частота 1532 (10) см$^{-1}$ может быть отнесена к двойной связи C = C в системе HO — C = C — D, а мало интенсивная частота 1600 (1*b*) — к связи C = C в системе D — O — C = C — H. Аналогично интерпретируются частоты 1589 (10) и 1629 (2) см$^{-1}$, наблюдаемые в спектре комбинацинного рассеяния ацетоуксусного эфира.

Правильность принятого отнесения частот подтверждается наблюдаемым изменением частот в области связей CH, CD и OH, OD [1].

На основании того, что интенсивность полос C = C в системе H — O — C = C — — D выше, чем в случае D — O — C = C — H, было сделано предположение, что в таутомерном равновесии (а) энольная форма с легким водородом (O — H) присутствует в гораздо большей мере, чем энол с дейтерием (O — D). Однако дальнейшие наши исследования показали, что объяснение всей наблюдаемой разницы в интенсивностях частот только не одинаковым содержанием энолов R — OH и R — OD не может быть согласовано с другими фактами. Нами найдено, что суммарная интенсивность полос связи C = C 1589 см$^{-1}$ и 1629 см$^{-1}$ в жидком дейтероацетоуксусном эфире в 3—4 раза больше интенсивности полосы 1629 см$^{-1}$ в обыкновенном ацетоуксусном эфире.

В нашей работе [1] было установлено, что соотношение интенсивностей полос связей C = C в группах D — O — C = C — H и HO — C = C — D зависит от природы и концентрации растворителя. Этот факт также оставался неясным.

В другой нашей работе [2] по исследованию интенсивностей полос C = C и C = O энольных изомеров кето-энольных таутомерных систем было найдено аномально высокое значение интенсивности полосы C = C в жидком ацетоуксусном эфире, его производных и в других системах. Было установлено, что наибольшие аномалии интенсивности полосы C = C наблюдаются у энольных изомеров, у которых в жидкости или других условиях отсутствует внутримолекулярная водородная связь. Эти же соединения в условиях, при которых возможно образование внутримолекулярной водородной связи, имеют нормальную интенсивность полосы связи C = C, характерную для «сопряженной» системы связей C = C — C = O. На основании полученных данных по интенсивности полос C = C энольных изомеров было высказано предположение о возможности существования у ряда веществ (в определенных условиях) диэнольных изомеров наряду с моноэнольными, находящимися с ними в равновесии:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \rightleftarrows H_2C=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-R.$$

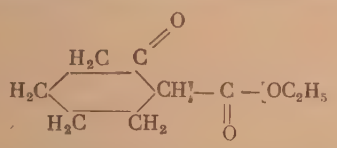
Увеличение интенсивности полос C = C у ряда исследованных соединений может быть объяснено наличием некоторого количества диэнольной формы, так как интенсивность полосы C = C в системе связей C = C — C = C примерно в 6—7 раз больше интенсивности полосы этой связи в системе C = C — C = O [3].

Настоящая работа является развитием ранее начатых исследований по выяснению строения энольных изомеров кето-энольных таутомерных систем методом колебательных спектров и меченых атомов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы спектры комбинационного рассеяния света следующих дейтеропроизводных ацетоуксусного эфира и ацетилацетона:

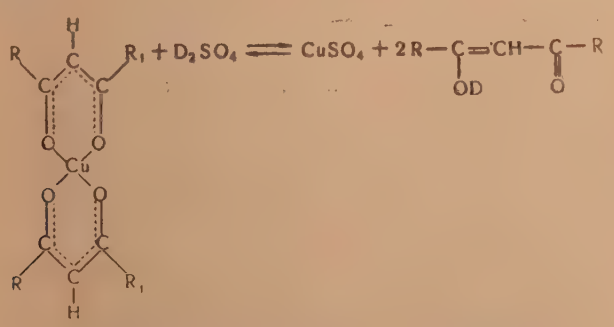
α-хлорацетоуксусного эфира — $CH_3CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot OC_2H_5$,
бутилацетоуксусного эфира — $CH_3 - CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$,
α-ацетилацетоуксусного эфира — $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3 - C = O) \cdot CO \cdot OC_2H_5$,
α-изопропилацетоуксусного эфира — $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot OC_2H_5$,
α-бутилацетоуксусного эфира — $CH_3 \cdot CO \cdot CH((CH_2)_3 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$,
α-хлорацетилацетона — $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot Cl - CO \cdot CH_3$,
бутилацетилацетона — $CH_3 - (CH_2)_3 - CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$,
октандиона — $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$,
триацетилметана — $CH(COCH_3)_3$,
этилового эфира циклогексанонкарбоновой кислоты



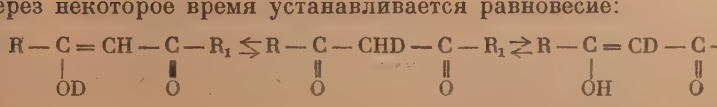
Методы получения, очистка и константы этих веществ указаны в другой нашей работе [3].

Введение дейтерия в соединения производилось путем химической реакции — разложением медных внутрикомплексных солей 20—25% D_2SO_4. Концентрированная дейтеросерная кислота получилась насыщением D_2O серным ангидридом. 20—25% серная кислота готовилась разбавлением высококонцентрированной кислоты тяжелой водой. Реакция разложения проводилась следующим образом. Определенная навеска внутрикомплексной медной соли вносилась в колбочку с притертой пробкой, содержащую нужное количество абсолютно сухого эфира. Затем к содержимому небольшими порциями при встряхивании добавлялась 20—25% D_2SO_4.

При взаимодействии кислоты с солью в первоначальный момент протекает реакция:



Через некоторое время устанавливается равновесие:



В результате химической реакции в молекулу вещества вводится один атом дейтерия. После окончания реакции эфирный слой отделялся при помощи делительной воронки и высушивался от воды прокаленным Na_2SO_4. Эфир отгонялся на колонке. Дикетон, содержащий дейтерий, перегонялся в вакууме.

В условиях проведения реакции не исключена возможность простого обмена дикетона с тяжелой водой, которая содержалась в избытке в реакционной колбе и эфирной вытяжке (до высушивания). Поэтому число атомов дейтерия, вошедших в молекулу дикетона, при наличии определенных условий, может быть больше одного. Атомы дейтерия могут находиться не только в группе O — D, метиленовой группе >CHD, но и в метильной группе — CH_2D.

Для сравнения были проведены опыты по введению дейтерия путем простого обмена с D_2O в молекулы ацетилацетона, ацетоуксусного эфира, α-хлорацетилацетона, α-хлорацетоуксусного эфира, этилового эфира циклогексанонкарбоновой кислоты. Введение дейтерия в α-изопропил, α-бутилацетоуксусный эфир осуществлялось только путем простого обмена с большим избытком тяжелой воды.

В таблице приведены данные, относящиеся к спектрам, снятым не менее чем через 24 часа с момента получения соответствующих веществ.

Вещества	$>C=C<^{H}$ см⁻¹	I	$>C=C<^{D}_{H}$ см⁻¹	I	C — D	
					ν, см⁻¹	δ, см⁻¹
D-ацетоуксусный эфир	1629	2	1589	10	2280 2238 2177	1100
D-α-хлорацетоуксусный эфир	1615	1	1566	10	2288	1109
D-бутирилацетоуксусный эфир	1638	3	1600	4	2285	
D-α-ацетилацетоуксусный эфир	1605	3*b*	1530	5*b*	2275 2180	
D-α-изопропилацетоуксусный эфир	1621		1552			
D-α-бутилацетоуксусный эфир	1620		1560			
D-ацетилацетон	1600	1*b*	1532	10	2300 2233 2172	1082
D-бутилацетилацетон	1607	3	1526	10	2288	1114
D-октандион	1603	6	1526	5	2287	1094
D-α-Cl-ацетилацетон	1594	1	1502	10	2280	1108
D-триацетилметан	1594	2*b*	1526	6*b*	2278	1099
D-этиловый эфир циклогексанонкарбоновой кислоты	1641	3	1573	10	2280	1112

Этого времени вполне достаточно для того, чтобы в системе установилось равновесие между таутомерными формами. Спектры, полученные через различные промежутки времени от момента выделения пробы (24 часа, 6 дней, 1 месяц и более), ничем не отличались друг от друга. Спектры комбинационного рассеяния света веществ получены на стеклянном трехпризменном спектрографе с камерой $f = 27$ см.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные частоты спектров комбинационного рассеяния веществ даны в таблице. Спектры некоторых веществ приведены на рис. 1 и 2. Из таблицы видно, что в спектрах комбинационного рассеяния у всех веществ в области частот группы C = C наблюдаются две полосы. Имеются частоты валентных и деформационных колебаний групп C — D (ν_{C-D} и δ_{C-D}). Все исследованные вещества можно разбить на три группы.

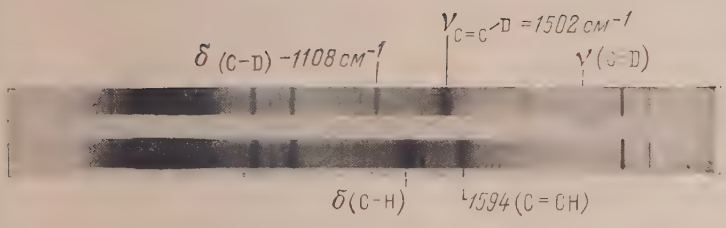

ν C=C-D =1502 см⁻¹
δ (C-D) -1108 см⁻¹
ν (C-D)
δ(C-H)
1594 (C=CH)

Рис. 1

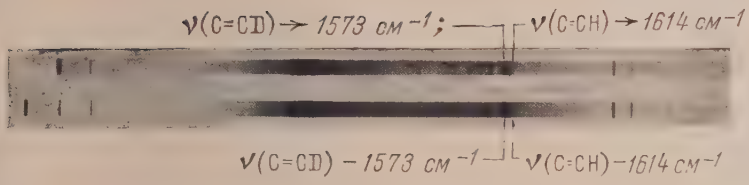
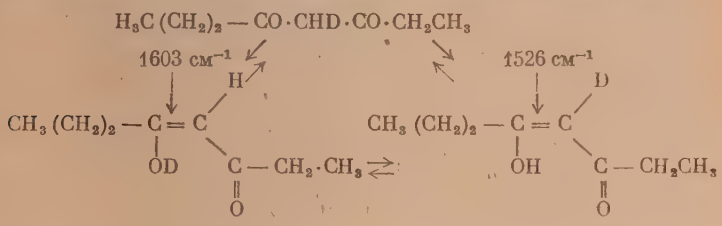

ν(C=CD) → 1573 см⁻¹;
ν(C=CH) → 1614 см⁻¹
ν(C=CD) - 1573 см⁻¹
ν(C=CH) -1614 см⁻¹

Рис. 2

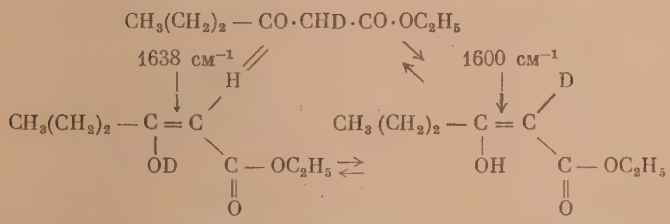
Вещества, содержащие подвижный атом водорода только в метиленовой группе

В соединениях: октандионе $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ в бутирилацетоуксусном эфире $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$, в условиях реакции подвижными атомами водорода (способными к обмену на дейтерий) являются атомы водорода метиленовой группы. В спектрах комбинационного рассеяния этих веществ наблюдаются в области двойных связей две полосы примерно одной интенсивности, которые несомненно характеризуют группы $DO - C = C - H$ и $HO - C = C - D$.

Для октандиона можно написать следующее равновесие:



Аналогично этому напишем для бутирилацетоуксусного эфира:



В этих случаях суммарная интенсивность полос 1603 и 1526 см$^{-1}$ или 1638 и 1600 см$^{-1}$ равна примерно интенсивности полосы $C = C$ в соответствующих энольных изомерах, содержащих только легкий атом водорода.

Таким образом полученные экспериментальные данные показывают, что для соединений, содержащих подвижный атом водорода только в метиленовой группе, энольные формы, образованные с участием легкого и тяжелого атомов водорода, находятся в равновесии примерно в равных количествах. Эти опыты показывают, что действительно в метиленовую группу дикетона путем химической реакции вводится один атом дейтерия.

Вещества, содержащие подвижный атом водорода в метиленовой и метильной группах

В соединениях: ацетилацетоне, ацетоуксусном эфире, бутилацетилацетоне и др., подвижными атомами водорода являются не только водороды метиленовой группы, но и метильной группы, связанной непосредственно с карбонильной группой. В спектрах комбинационного рассеяния дейтеропроизводных этих веществ (полученных как путем разложения внутрикомплексных медных солей, так и простого обмена с большим избытком тяжелой воды) наблюдаются две полосы, характеризующие группы $C = C - D$ и $C = C - H$. Особенным является тот факт, что интенсивности этих полос значительно отличаются между собою. Так, имеем для ацетоуксусного эфира:

$$\nu_{C=CH} = 1629\,(2)\ \text{см}^{-1};\ \nu_{C=CD} = 1589\,(10)\ \text{см}^{-1};$$

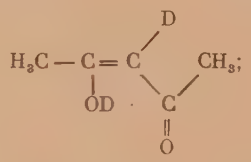
ацетилацетона:

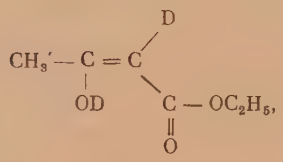
$$\nu_{C=CH} = 1600\ (1b)\ см^{-1};\ \nu_{C=CD} = 1532\ (10)\ см^{-1};$$

бутилацетилацетона:

$$\nu_{C=CH} = 1607\ (3)\ см^{-1};\ \nu_{C=CD} = 1526\ (10)\ см^{-1}.$$

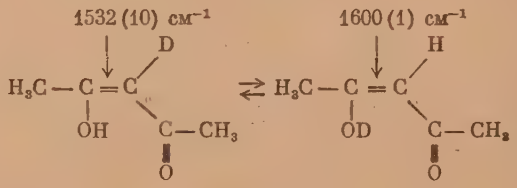
Другим характерным фактом является увеличение в 3—4 раза суммарной интенсивности полос группы C = C — D и C = C — H по сравнению с интенсивностью полосы C = C — H в недейтерированном веществе. Наблюдаемые факты невозможно понять, если считать, что энольная форма рассматриваемых веществ существует только в виде моноэнола. Можно было бы предположить, что более низкие полосы 1532 и 1589 $см^{-1}$ характеризуют группу C = C в энолах строения:





в которых дейтерий входит в группы OD и C — D, а слабые полосы 1600 или 1629 $см^{-1}$ характеризуют C = C в обычных недейтерированных энолах (для которых нехватило атомов дейтерия).

В условиях реакции такое распределение тяжелого водорода невозможно, так как в каждую молекулу вводится не меньше одного атома дейтерия. При наличии таких энольных форм в спектре наблюдалась бы с большой интенсивностью полоса O — D. Опыт показывает, что O — D имеет более слабую интенсивность и, наоборот, OH — значительно большую. На основании соотношения интенсивностей полос OD и OH мы сделали вывод, что в таких системах в энолизацию более охотно вступает легкий водород, чем тяжелый [1]. С этой точки зрения, можно было бы объяснить разницу в интенсивности полос C = C — H и C = C — D. Делалось заключение, что энольные формы с участием тяжелого и легкого водорода в равновесии



представлены в различных количествах.

Но, однако, только одно это предположение не может объяснить увеличение суммарной интенсивности полос C = C — H и C = C — D в дейтерированном продукте, по сравнению с интенсивностью полосы C = C —H в недейтерированном соединении. Для объяснения аномалии интенсивности

и других фактов, изложенных в этой работе, напрашиваются два дополнительных предположения.

1. Введение в молекулу дейтерия (который образует более охотно связи C — D) увеличивает содержание энольной формы в равновесии.

2. В равновесии энольная форма представлена не только моноэнолом, но и диэнолом. Причем, возможно, что введение дейтерия увеличивает содержание диэнола.

Первое предположение не может быть признано состоятельным, на том основании, что в D-октандионе, D-бутирилацетоуксусном эфире не наблюдается увеличения интенсивности полосы C = C — D.

Известно, что в молекулах ацетилацетона и ацетоуксусного эфира подвижными атомами водорода являются не только атомы метиленовой группы, но и метильной группы, непосредственно связанной с карбонильной группой.

В кето-энольной таутомерной системе могут находиться в равновесии в ацетилацетоне:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \rightleftarrows CH_3\cdot \underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftarrows H_2C=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_3.$$

В ацетоуксусном эфире:

$$CH_3-CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 \rightleftarrows CH_3\cdot \underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \rightleftarrows H_2C=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-OC_2H_5.$$

Если это так, то при дейтерировании таких соединений могут образоваться следующие молекулы:

$$H_2CD-COCHD\cdot CO\cdot R \rightleftarrows CH_2D-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=\overset{\overset{D}{/}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_2D-\underset{\underset{OD}{|}}{C}=\overset{\overset{H}{/}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \rightleftarrows \overset{\overset{H}{\backslash}}{\underset{\underset{D}{/}}{C}}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-DC=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-R$$

Повышенным содержанием диэнола

$$\overset{\overset{H}{\backslash}}{\underset{\underset{D}{/}}{C}}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\overset{\overset{D}{/}}{C}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-R$$

в рановесии можно объяснить увеличение суммарной интенсивности полос C = C — D и C = C — H, а также соотношение их интенсивностей.

Известно, что интенсивность полосы двойной связи C = C в системе с «сопряженными связями» в 6—7 раз выше интенсивности полосы C = C в системе с «сопряженными связями» C = C — C = O. Частоты двойной связи C = C в системах:

$$\overset{\overset{H_3C}{\backslash}}{\underset{\underset{OH}{/}}{C}}=HC-\underset{\underset{OR}{\backslash}}{C}=O \quad \text{и} \quad \overset{\overset{H}{\backslash}}{\underset{\underset{H}{/}}{C}}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH=\overset{\overset{R}{/}}{\underset{\underset{OH}{\backslash}}{C}},$$

повидимому, мало отличаются по своему значению. Поэтому в спектре наблюдается одна сильно размытая полоса (особенно, это выражено у ацетилацетона и его производных). К такому заключению нетрудно придти, если сопоставить частоты связей $C=C$ в соединениях [4]:

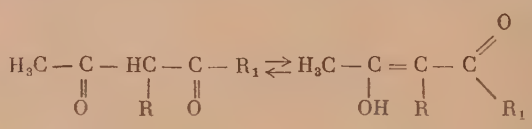
ацетоуксусный эфир (энол) $CH_3C(OH)=CH\cdot CO\cdot OR$ — 1629 см$^{-1}$;
окись мезитила $H_3C\cdot C(CH_3)=CH\cdot CO\cdot CH_3$ — 1619 см$^{-1}$;
ацетилацетон (энол) $H_3C\cdot C(OH)=CH\cdot CO\cdot CH_3$ — 1596 см$^{-1}$;
ацетонилацетон (диэнол) $H_3C\cdot C(OH)=CH-CH=(HO)C\cdot CH_3$ — 1619 см$^{-1}$.

Однако такое сопоставление не является абсолютным доказательством сделанного предположения.

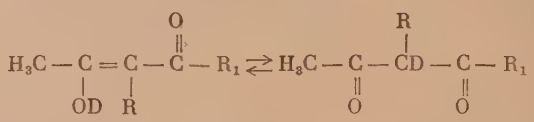
Для доказательства существования диэнолов в рассматриваемых системах (при определенных условиях) является весьма существенным исследование дейтеропроизводных ацетилацетона и ацетоуксусного эфира типа $CH_3\cdot CO\cdot CH(R)\cdot CO\cdot R_1$.

Вещества, содержащие подвижный атом водорода в метильной и метинной группах

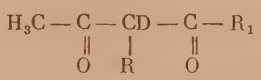
В соединениях α-хлорацетилацетоне, α-хлорацетоуксусном эфире, триацетилметане, этиловом эфире циклогексанкарбоновой кислоты и т. п. обычно принимается, что энольная форма существует в виде моноэнола



В таком случае при разложении тяжелой серной кислотой медных внутрикомплексных солей названных веществ могут получиться молекулы



В колебательном спектре не должно наблюдаться никаких изменений в области двойных связей, так как частоты, характеризующие группы $DO-C=C-R$ и $H-O-C=C-R$, будут практически одинаковыми. Затем в колебательном спектре должна наблюдаться только полоса $O-D$ (или главным образом полоса $O-D$). Наоборот, опыт показывает, что в области частот двойных связей в спектрах комбинационного рассеяния веществ

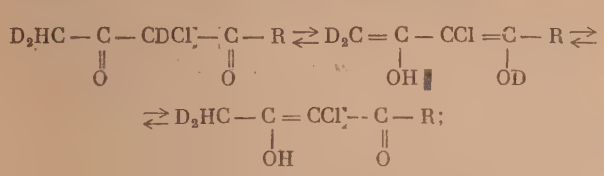


наблюдается картина, анологичная той, которую мы имели в спектрах комбинационного рассеяния соединений $CH_3\cdot CO\cdot CHD\cdot CO\cdot R_1$. Полоса $O-D$ наблюдается с небольшой интенсивностью.

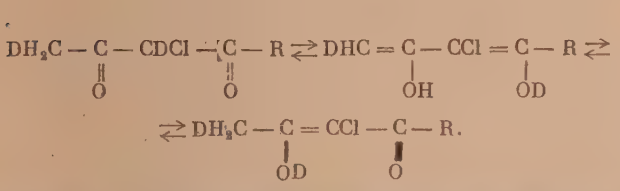
Эти экспериментальные факты невозможно объяснить с точки зрения представления о существовании энольной формы только в виде моноэнола.

Появление новых полос в дейтеро-α-хлорацетоуксусном эфире — 1566 см$^{-1}$, дейтеро-α-хлорацетилацетоне — 1502 см$^{-1}$, дейтеро-триацетилметане — 1526 см$^{-1}$, дейтероэтиловом эфире циклогексанонкарбоновой кис-

лоты 1573 см$^{-1}$ можно объяснить тем, что в равновесии наряду с моноэнолом образуются еще диэнолы (рис. 1). В случае дейтеро-α-хлорацетилацетона и дейтеро-α-хлорацетоуксусного эфира в условиях реакции обмена (большой избыток дейтерия в среде $D_2O + D_2SO_4$ или просто D_2O) возможно образование следующих дейтерозамещенных:

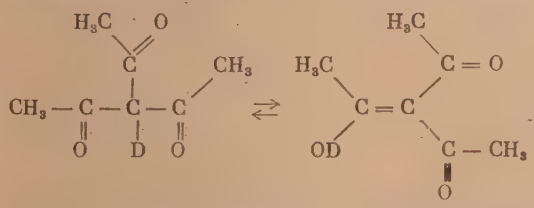


или

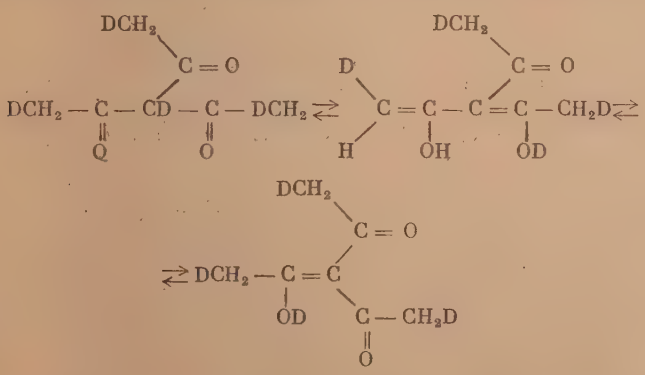


Предположение об образовании диэнолов указанного строения подтверждается также тем, что интенсивность деформационных полос групп CH_2, CH_3, имеющих для α-хлорацетилацетона частоты 1442 (3 *b*), 1370 (6), 1281 (15) см$^{-1}$, при переходе к дейтеропроизводному резко падает. Вместе с тем наблюдается появление новой интенсивной полосы с частотой 1109 см$^{-1}$, повидимому, характеризующей деформационное колебание C — D.

В триацетилметане при введении дейтерия в энольный изомер, имеющий моноэнольное строение, также не должно было бы наблюдаться никаких изменений частот в области двойных связей. Это видно из уравнения:

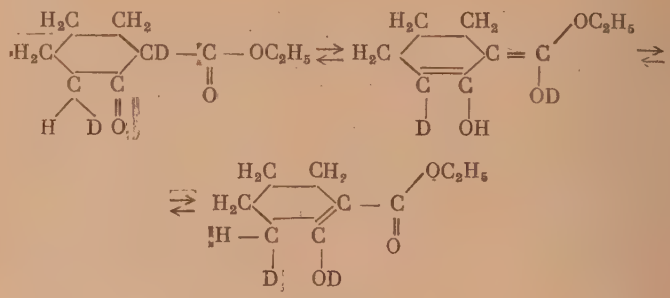


Однако в спектре дейтерированного триацетилметана в области связей C = C наблюдаются две полосы 1594 и 1526 см$^{-1}$. Появление новой полосы 1526 см$^{-1}$ может быть объяснено наличием диэнола в системе



К сожалению, нам неизвестно число атомов дейтерия, вступающего в группы CH_3.

Аналогичная картина наблюдается в дейтерированном α-ацетилацетоуксусном эфире и этиловом эфире циклогексанонкарбоновой кислоты. Наличие двух полос в спектре комбинационного рассеяния в этиловом эфире циклогексанонкарбоновой кислоты может быть также объяснено существованием диэнолов в равновесии:



Выше отмечалось, что введение дейтерия осуществлялось двумя методами: разложением внутрикомплексных медных солей 15—20% D_2SO_4 или непосредственно обменом с D_2O (в большом избытке). Спектры комбинационного рассеяния света в области связи C = C дейтеропроизводных данного вещества, полученных двумя методами, не отличались.

С другой стороны, на примере дейтеро-α-хлорацетилацетона и дейтеро-α-хлорацетоуксусного эфира и др. была доказана полная обратимость реакции обмена. Дейтеропроизводные, полученные разложением внутрикомплексных медных солей, после соответствующей очистки и съемки растворялись в большом избытке обыкновенной воды. Дейтерий полностью уходил в воду. Вещество извлекалось эфиром. Эфир отгонялся на колонке. После перегонки в вакууме снимался спектр комбинационного рассеяния вещества. Во всех случаях получался спектр исходного недейтерированного вещества.

Этими опытами было доказано, что наблюдаемые изменения структуры молекулы энола обратимы, и что эти изменения не связаны с разрушениями исходной молекулы. Точки кипения дейтерированных продуктов были достаточно близкими к точкам кипения соответствующих недейтерированных соединений. Однако, казалось бы, что увеличенное содержание диэнолов в дейтерированном жидком продукте должно существенно изменить температуру кипения. Этого не происходит потому, что в парообразной фазе энольный изомер существует исключительно в виде моноэнола.

В других работах [3, 5] нами было показано, что в парах или в слабых растворах инертного растворителя в энольном изомере образуется (в некоторых случаях упрочняется) внутримолекулярная водородная связь, что делает моноэнольную форму термодинамически более устойчивой. Сказанное подтверждается также следующими наблюдениями: разница в интенсивности полос C = CD и C = C — H в растворах инертных растворителей уменьшается; в спектре свежеперегнанного продукта относительная интенсивность полосы C = C — D меньше, чем в выдержанном.

Полученные экспериментальные данные могут служить доказательством существования энольных изомеров не только в форме моноэнола, но и диэнола. В настоящее время мы не знаем химических фактов, которые можно было бы однозначно истолковать в пользу сделанного предположения или против него. Известные химические реакции, возможно, идут через моноэнольную форму. Например, для образования внутрикомплексной соли безусловно выгодно моноэнольное строение.

Если существование диэнолов реально, то могут быть найдены такие реакции и условия, при которых скажется их присутствие. Вопрос о строении энольных изомеров кето-энольных таутомерных систем в литературе

обсуждался неоднократно и не находил своего окончательного решения [6—9].

Современные методы исследования позволяют решение этого вопроса продвинуть дальше.

Отметим, что работы Ауверса и др., пытавшихся решить вопрос о строении энольных изомеров при помощи измерений рефракции и сопоставления с расчетами по аддитивной схеме, не могут быть признаны убедительными. Ошибки, допускаемые при таком подходе, лежат в пределах разницы рефракции моноэнола и диэнола соответствующих соединений. Попытки согласовать полученные таким путем результаты по определению содержания энола в системе с результатами химических определений по методу К. Мейера также несостоятельны. Химическая реакция, в данном случае — реакция бромирования может сдвигать подвижное равновесие (энол $\rightleftarrows$ диэнол) между имеющимися в системе молекулами. Это положение особенно применимо для сложной кето-энольной таутомерной системы, где переход одной формы в другую связан с затратой небольшой энергии.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ ПО ГРУППАМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ПРИРОДЫ И СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ КАК ЦЕЛОГО

Известно, что более легко обмениваются атомы, образующие более полярные связи. Так, атомы водорода в группе CH_3, непосредственно расположенной при карбонильной группе или метиленовой группе, легко обменивают свои водороды на дейтерий, а водород в группах $-(CH_2)_n CH_3$ (где $n \geqslant 1$) в обычных условиях не обменоспособен. Это связано с распределением электронной плотности в молекуле [10]. Наши исследования показывают, что в соединениях, существующих в виде нескольких изомерных форм, находящихся в термодинамическом равновесии, распределение дейтерия в молекуле определяется не только внутренними, но и внешними факторами. Распределение дейтерия в данной изомерной форме осуществляется в соответствии с условием наибольшей ее термодинамической устойчивости в присутствии других форм.

С характером распределения дейтерия связано изменение термодинамических функций форм (энтропии, свободной энергии), «нулевой» энергии и даже в известной мере энергии межмолекулярного взаимодействия. Поэтому термодинамически не безразлично образование связей: C = C—D, C — D или C — H и O — D или O — H. Оказывается, что тяжелый водород (при известных условиях) является менее «подвижным», чем легкий.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе получены некоторые доказательства, подтверждающие существование в кето-энольном равновесии диэнольных форм наряду с моноэнольными. Введение дейтерия в некоторые системы приводит к заметному увеличению диэнольной формы. В этих системах в гидроксильную группу входит в большей мере легкий водород, чем тяжелый. Явление изменения структуры энольных изомеров, связанное с распределением дейтерия в молекуле, обратимо.

Распределение дейтерия в таутомерных системах определяется не только внутренними, но и внешними факторами; атомы дейтерия распределяются так, что данная изомерная форма становится термодинамически наиболее устойчивой в присутствии других изомерных форм. Возможно, что эти специфические явления распределения дейтерия в таутомерных системах могут играть существенную роль в биохимических явлениях.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Шигорин и Я. К. Сыркин, ДАН, **70**, 1033, 1950.
2. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, серия физич., **16**, 395, 1950.
3. Д. Н. Шигорин и А. П. Сколдинов, Журн. физ. химии, **24**, 955, 1950.
4. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, Из-во ИЛ, Москва, 1952.
5. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, **23**, 505, 1949; **24**, 932, 924, 1950.
6. Auwers, Ann. d. Chem, **415**, 169, 1918.
7. K. Meyer, Ber. d. D. Chem. Ges., **45**, 2855, 1912.
8. Brühe, Journ. prakt. Chem., [2], **50**, 194, 1894.
9. Perkin, Journ. Chem. Soc., **61**, 824, 1892.
10. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, **25**, 737, 1951.

УРАВНЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА В АММИАКЕ

К. С. Ляликов и В. Н. Пискунова

Для теории фотографических процессов часто важно знать растворимость бромистого серебра в присутствии нескольких растворителей. Одной из наиболее важных смесей является смесь аммиака и бромистого калия. Каждый из них в отдельности растворяет бромистое серебро, давая при этом комплексные соединения. Экспериментально растворимость бромистого серебра в присутствии этих веществ определялась неоднократно [1—3]. Обоснованного уравнения зависимости растворимости от концентрации бромистого калия и аммиака до сих пор не удалось дать, так как не были известны составы комплексных соединений, даваемых бромистым серебром с бромистым калием, и коэффициенты активности этих соединений. После их определения [4] мы получили возможность уточнить ранее проведенный нами [5] анализ хода растворимости бромистого серебра в аммиаке в зависимости от количества присутствующего бромистого калия.

Образующееся в растворе комплексное соединение бромистого серебра с аммиаком изучалось неоднократно. Д. П. Коноваловым было установлено [6], что каждый атом (ион) серебра присоединяет две молекулы аммиака. Это позже было подтверждено Бодлендером и Фиттигом [7].

Вопрос о коэффициенте активности серебряно-аммиачного иона был рассмотрен дважды. Рендалл и Гальфорд [8] определили коэффициенты активности соединения хлористого серебра с аммиаком. Если рассчитать по данным Рендалла и Гальфорда для $Ag(NH_3)_2Cl$ коэффициент активности иона $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$, как это мы сделали ранее [4], то увидим, что кривая зависимости этого коэффициента активности от ионной силы идет много ниже, чем у коэффициента активности иона серебра или других одновалентных ионов. Рендалл и Гальфорд в той же работе [8] указывают, не приводя цифр, что у соединения бромистого серебра с аммиаком коэффициент активности еще ниже.

Позже вопросу о коэффициентах активности иона $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ была посвящена большая работа Дерра, Штокдала и Восбурга [9]. Эти авторы пришли к выводу, что коэффициенты активности комплексного серебряно-аммиачного иона равны коэффициентам активности простого серебряного иона. Этот вывод был сделан на основании изучения растворимости $AgJO_3$ и AgCl в аммиаке в присутствии разных солей, в том числе KCl. В последнем случае собственные данные этих авторов не подтверждают их вывода, что заставляет их самих делать оговорку, что на растворимость AgCl в NH_3 влияет ион Cl'. Сделанное в работе предположение, что последнее влияние объясняется наличием второго комплексного соединения (комплексного хлорида) не правдоподобно, так как это влияние заметно и при таких малых концентрациях галоидного иона, при которых комплексный хлорид еще не образуется в заметных количествах.

При анализе кривой растворимости AgBr в растворе, содержащем постоянную концентрацию аммиака и переменную бромистого калия, мы видим, что изменение растворимости, даже при малых [KBr], не подчиняется закону действующих масс, если принять, что $\gamma_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}} = \gamma_{Ag^{\cdot\cdot}}$. Кривая растворимости AgBr в растворах одного бромистого калия показывает, что при этих [KBr] не может быть речи об образовании в заметных количествах иона $AgBr_3^{''}$ или даже $AgBr_2'$. Поэтому мы сочли необходимым определить стехиометрический коэффициент активности иона $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ в соединении $Ag(NH_3)_2Br$ в присутствии разных концентраций [KBr]. Расчеты были проведены обычным способом, причем определение константы равновесия K' экстраполяцией на нулевое значение $\sqrt{\mu}$ дало совпадающие значения при построении кривых $K' - \sqrt{\mu}$ и $\lg K' - \sqrt{\mu}$.

Полученные значения $\gamma_{(AgNH_3)_2^{\cdot}}$ приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость коэффициента активности иона $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ от ионной силы раствора

μ	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6
$\gamma_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}}$	0,764	0,699	0,641	0,604	0,561	0,422	0,208	0,126	0,0743	0,0102

Эти коэффициенты, вопреки мнению Дерра, Штокдала и Восбурга, резко отличаются от коэффициентов активности иона серебра и вместе с тем близки к коэффициентам активности, определенным Рендаллом и Гальфордом для $Ag(NH_3)_2Cl$. Определенные нами коэффициенты имеют, конечно, только значение расчетных, стехиометрических коэффициентов для данной реакции.

Вопрос о причинах резкого уменьшения коэффициентов активности в присутствии Br' заслуживает особого изучения. Пока мы позволим себе высказать предположение, что уменьшение активности иона $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ в присутствии иона Br' связано с образованием какого-то неизвестного нам растворимого, недиссоциированного соединения.

Под растворимостью L бромистого серебра в смеси NH_3 и KBr мы будем подразумевать, как это обычно и делают, общее количество серебра, находящееся в растворе, независимо от того, в каком соединении оно находится. Тогда растворимость будет определяться в общем виде уравнением:

$$L = [Ag^{\cdot}] + [Ag(HN_3)_2^{\cdot}] + [AgBr_2'] + [AgBr_2''] + [Ag_m Br_n^{-(n-m)}].$$

Отдельные уравнения образования ионов, определяющих растворимость и их константы нестойкости, будем писать следующим образом:

$$AgBr \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Br'; \quad K_{AgBr} = a_{Ag^{\cdot}} a_{Br'};$$

$$Ag(NH_3)_2^{\cdot} + Br' \rightleftarrows AgBr + 2NH_3; \quad K_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}} = \frac{a^2_{NH_3}}{a_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}} a_{Br'}};$$

$$AgBr_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2Br'; \quad K_{AgBr_2'} = \frac{a_{Ag^{\cdot}} a^2_{Br'}}{a_{AgBr_2'}} = \frac{K_{AgBr} a_{Br'}}{a_{AgBr_2'}};$$

$$AgBr_3'' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 3Br'; \quad K_{AgBr_3''} = \frac{a_{Ag^{\cdot}} a^3_{Br'}}{a_{AgBr_3''}} = \frac{K_{AgBr} a^2_{Br'}}{a_{AgBr_3''}};$$

$$Ag_m Br_n^{-(n-m)} \rightleftarrows m\,Ag^{\cdot} + n\,Br'; \quad K_{Ag_m Br_n^{-(n-m)}} = \frac{a^m_{Ag^{\cdot}} a^n_{Br'}}{a_{Ag_m Br_n^{-(n-m)}}} = \frac{K^m_{AgBr} a^{n-m}_{Br'}}{a_{Ag_m Br_n^{-(n-m)}}};$$

Определив из этих уравнений концентрации ионов, содержащих серебро и подставив их в уравнение для L, получим

$$L = \frac{K_{AgBr}}{[Br'] \gamma_{Br'}} + \frac{[NH_3]^2 \gamma^2_{NH_3}}{K_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}} [Br'] \gamma_{Br'} \gamma_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}}} +$$

$$+ \frac{K_{AgBr} [Br'] \gamma_{Br'}}{K_{AgBr_2'} \gamma_{AgBr_2'}} + \frac{K_{AgBr} [Br']^2 \gamma^2_{Br'}}{K_{AgBr_3''} \gamma_{AgBr_3''}} + \frac{K^m_{AgBr} [Br']^{n-m} \gamma^{n-m}_{Br'}}{K_{Ag_m Br_n^{-(n-m)}} \gamma_{Ag_m Br_n^{-(n-m)}}}.$$

Из этого многочлена первый и третий члены настолько малы, что мы можем при практических расчетах с ними не считаться, а последний становится заметным по величине при [Br′] около одного моля и выше. Пока не уточнены ни состав иона, ни константа нестойкости его, мы не можем учитывать влияние последнего члена. Для практических целей нам необходимо знание растворимости бромистого серебра, главным образом при концентрациях KBr, меньших 1 *M*. Поэтому мы можем использовать выведенное нами уравнение для практических расчетов, использовав установленные ранее константы равновесия при 25° [4].

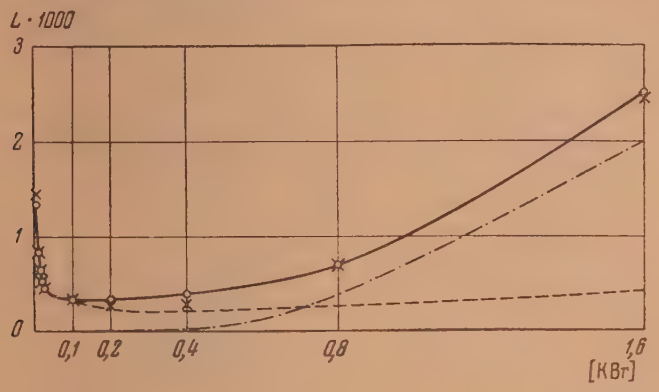


Рис. 1. Кривая растворимости бромистого серебра в 1 *M* аммиаке при разных концентрациях бромистого калия. ⊙ — *L* экспериментальная, × — *L* вычисленная
— — — — — $[Ag(NH_3)_2^+]$, — · — · — $[AgBr_3'']$

В табл. 2 и на рис. 1 приведены данные по проверке приложимости уравнения к случаю растворимости AgBr в 1 *M* аммиака при 25° и различных концентрациях бромистого калия.

Таблица 2

Растворимость бромистого серебра в 1 *M* аммиаке при 25°

[KBr]	$L_{экспер}$	Вычисленные		
		$[Ag(NH_3)_2^+]$	$[AgBr_3'']$	$L_{выч}$
0,01	0,00120	0,00120	—	0,00120
0,02	0,00069	0,00069	—	0,00069
0,03	0,00052	0,00052	—	0,00052
0,04	0,00043	0,00043	—	0,00043
0,05	0,00038	0,00038	—	0,00038
0,1	0,00027	0,00027	0,00000	0,00027
0,2	0,00030	0,00021	0,00001	0,00022
0,4	0,00030	0,00019	0,00005	0,00024
0,8	0,00058	0,00023	0,00030	0,00053
1,6	0,00258	0,00036	0,00188	0,00224

При расчете учитывались только второй и четвертый члены уравнения. Значения констант принимались $K_{Ag(NH_3)_2^+} = 1,22 \cdot 10^5$ и $K_{AgBr_3''} = 2,94 \cdot 10^{-9}$.

Хотя найденные нами коэффициенты активности для комплексных соединений правильны только для температуры 25°, можно ими пользоваться, не делая большой ошибки и при более высоких температурах.

Ниже приводится расчет растворимости для температуры 35 и 45°. Естественно, что в этом случае константы равновесия (нестойкости) уже иные. Так как отдельных опытов по определению констант равновесия для этих температур не делалось, они определялись следующим образом. Сначала вычислялась константа нестойкости серебряно-аммиачного комплекса из данных по растворимости бромистого серебра при малых (до 0,1 *M*) концентрациях KBr. При этих концентрациях комплексные анионы образуются еще в столь малых концентрациях, что заметно не искажают результат. Затем при помощи найденной константы вычислялись концентрации серебряно-аммиачного комплекса при высоких концентрациях бромистого калия. По разности находились концентрации комплексного аниона, и по этим данным рассчитывались константы нестойкости комплексного аниона при этой температуре.

Таким образом для 35° были найдены $K_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}} = 10{,}06 \cdot 10^4$ и $K_{AgBr_3''} = 2{,}19 \cdot 10^{-9}$. Экспериментальные и вычисленные данные для температуры 35° даны в табл. 3.

Таблица 3

Растворимость бромистого серебра в 1 *M* аммиаке при 35°

[KBr]	$L_{экспер}$	Вычисленные		
		$[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]$	$[AgBr_3'']$	$L_{выч}$
0,01	0,00134	0,00146	—	0,00146
0,02	0,00084	0,00084	—	0,00084
0,03	0,00066	0,00063	—	0,00063
0,04	0,00054	0,00052	—	0,00052
0,05	0,00047	0,00046	—	0,00046
0,1	0,00033	0,00033	0,00000	0,00033
0,2	0,00033	0,00025	0,00001	0,00026
0,4	0,00038	0,00023	0,00006	0,00029
0,8	0,00069	0,00028	0,00041	0,00069
1,6	0,00248	0,00043	0,00200	0,00243

Для температуры 45° были найдены $K_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}} = 6{,}73 \cdot 10^4$ и $K_{AgBr_3''} = 2{,}01 \cdot 10^{-9}$. Экспериментальные и вычисленные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Растворимость бромистого серебра в 1 *M* аммиаке при 45°

[KBr]	$L_{экспер}$	Вычисленные		
		$[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]$	$[AgBr_3'']$	$L_{выч}$
0,01	0,00222	0,00218	—	0,00218
0,02	0,00120	0,00125	—	0,00125
0,03	0,00090	0,00094	—	0,00094
0,04	0,00080	0,00078	—	0,00078
0,05	0,00072	0,00069	—	0,00069
0,1	0,00058	0,00049	0,00000	0,00049
0,2	0,00058	0,00038	0,00001	0,00039
0,4	0,00058	0,00034	0,00006	0,00040
0,8	0,00081	0,00041	0,00045	0,00086
1,6	0,00375	0,00065	0,00275	0,00330

Совпадение экспериментальных и вычисленных значений L достаточно хорошо, чтобы можно было признать, что формула может применяться для практических расчетов растворимости.

В большом интервале концентраций аммиака зависимость растворимости бромистого серебра от концентрации бромистого калия была изучена П. Ф. Ипатовым [3]. Свои результаты он изображает в виде двух семейств кривых; в одном растворимости выражены как функция концентрации бромистого калия, в другом — как функция концентрации аммиака. Выведенная нами формула позволяет интерпретировать и эти результаты.

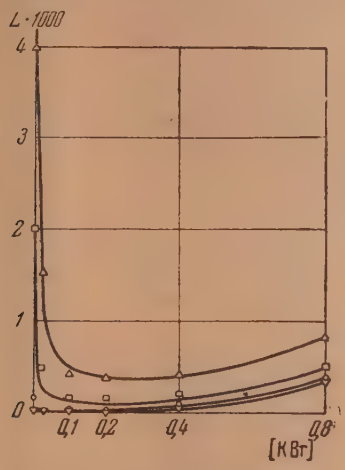


Рис. 2. Кривые растворимости бромистого серебра в аммиаке разных концентраций при разных концентрациях бромистого калия (по данным П. Ф. Ипатова). $[NH_3]$: △ — 1,00; □ — 0,05; ○ — 0,02; ▽ — 0,00

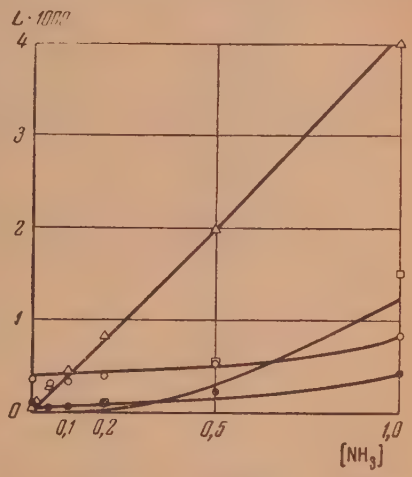


Рис. 3. Кривые растворимости бромистого серебра в растворах бромистого калия разных концентраций при разных концентрациях аммиака (по данным П. Ф. Ипатова). [KBr]: △ — 0,00; □ — 0,02; ○ — 0,40; ● — 0,80

Так как условия определения у П. Ф. Ипатова существенно отличаются от тех, которые имели место в наших опытах, оказалось необходимым определить, как описано выше, константы равновесия для этого случая. Они оказались $K_{(AgNH_3)_2^{\cdot}} = 6{,}89 \cdot 10^4$ и $K_{AgBr_3''} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$.

Следует отметить, что для вычисления концентрации комплексного соединения в отсутствие избыточного бромистого калия формулу следует несколько упростить. Так как в этом случае $[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]$ численно равна $[Br']$, а $[AgBr_3'']$ очень мала, растворимость, а следовательно, и концентрация комплексного соединения выражается следующей формулой:

$$\left[Ag(NH_3)_2^{\cdot}\right] = \frac{[NH_3]}{\sqrt{K_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}}\,\gamma_{Ag(NH_3)_2^{\cdot}}\,\gamma_{Br'}}}.$$

На рис. 2 и 3 кривые построены по вычисленным значениям и здесь же нанесены экспериментальные точки, найденные П. Ф. Ипатовым. Мы видим, что формула правильно передает ряд характерных особенностей обоих семейств кривых. На кривых зависимости растворимости от концентрации бромистого калия мы видим, что правые части кривых, как и требуется общей формулой, оказываются смещенными параллельно друг другу. Обращает на себя внимание очень крутое падение кривых в области малых [KBr].

В семействе кривых растворимости, построенных в зависимости от концентрации аммиака, интересна прямолинейная зависимость растворимости от $[NH_3]$ в отсутствие избыточного $[Br']$. При больших (больше 0,1 *M*) концентрациях бромистого калия кривые перемещаются практически параллельно друг другу; при малых (изучена была только $[KBr] = 0{,}02$) — кривая круто поднимается вверх.

Экспериментальные точки П. Ф. Ипатова довольно хорошо совпадают с вычисленными значениями. Можно отметить только завышение экспериментальных данных при $[KBr] = 0{,}02$ и вообще при малых значениях растворимости. Это можно приписать либо ошибке метода, который дает не очень отчетливые результаты в присутствии желатина, либо влиянию самого желатина. Теоретическая формула не дает никакого оправдания небольшому падению растворимости при добавлении малых количеств аммиака. Это либо результат ошибки определения, либо какого-то особого физико-химического влияния, не учитываемого нашей обычной формулой равновесия.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитана зависимость коэффициентов активности $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ от концентрации бромистого калия.

2. Дана общая формула растворимости бромистого серебра в аммиаке в присутствии разных концентраций бромистого калия.

Поступила
4.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Ляликов и В. Н. Пискунова, Acta phys. chim. URSS, **4**, 325, 1936.
2. M. Miyata, Mem. Coll. Eng. Kyôto Univ., **8**, 117, 1934. Цитировано по Sciences et Industries photographiques, **6**, сер. 2, 3, 1935.
3. П. Ф. Ипатов, Успехи научной фотографии, **1**, 39, 1951.
4. К. С. Ляликов и В. Н. Пискунова, Журн. физич. химии, **28**, 127, 1954.
5. К. С. Ляликов, Успехи научной фотографии, **1**, 31, 1951.
6. Д. П. Коновалов, Chem. Zentralbl., **2**, 659, 1898.
7. G. Bodländer, R. Fittig, Zs. phys. Chem., **39**, 597, 1902.
8. M. Randall, J. Halford, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 178, 1930.
9. P. F. Derr, R. M. Stockdale, W. C. Vosburgh, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 2670, 1941.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Э. С. Левин и З. И. Фодиман

Предметом работы явилось систематическое изучение процесса восстановления на ртутном капельном катоде простых галоидопроизводных бензола и нафталина с одним и с несколькими атомами галоида. При этом основное внимание было обращено на точное измерение потенциала полуволны, выяснение физического смысла этой величины и влияния на нее природы фона и других факторов, а также на изучение ее зависимости от природы, числа и положения заместителей в ароматическом ядре. При таком подходе полярографический метод может оказаться полезным для решения важной проблемы органической химии — вопроса о характере взаимного влияния атомов в молекуле.

В то время, когда работа проводилась*, число статей, касающихся обсуждаемого вопроса, было весьма невелико, а специально по ароматическим галоидопроизводным не было ни одного систематического исследования. Были описаны лишь отдельные случаи отщепления иода в бензольном ядре, но в веществах довольно сложного строения: иодфуксоне [1], 9-(о-иодфенил)-акридине [2] и 3,5-дииодтирозине [3]. За истекшее время появились работы [4,5], посвященные рассматриваемому классу веществ. Наши измерения охватывают более полно полихлорпроизводные бензола, а электрохимическая трактовка, опирающаяся на исследования отечественных ученых, существенно отличается от трактовки названных авторов.

На основе приводимых данных возможен полярографический анализ смеси хлор-, бром- и иодпроизводных бензола (или нафталина), анализ «полихлоридов»— сложной смеси хлорпроизводных бензола различной степени замещения, а также отдельное определение хлора в боковой цепи.

МЕТОДИКА

Поляризационные кривые получались на визуальном полярографе, собранном из элементов по обычной схеме. Барабанный реохорд, разделенный на 1000 частей, был прокалиброван: поправки на нелинейность нигде не превышали 0,6 деления. В каждом опыте наложенное на реохорд напряжение E устанавливалось по нормальному элементу и многократно проверялось во время снятия кривой. Гальванометр — стрелочный подвесной со шкалой в 140 делений: чувствительность — $6 \cdot 10^{-8}$ A/дел., период — 15 сек.

Для предварительных проб и качественных оценок служил автоматический полярограф типа Гейровского.

Поляризационные кривые снимались при концентрациях восстанавливаемого вещества 0,0005—0,002 M. Ввиду весьма отрицательных потенциалов восстановления исследованных веществ в качестве фона в большинстве случаев были пригодны только четвертичные основания и их соли. Применялись

$$N(CH_3)_4Br,\ N(CH_3)_4J,\ N(C_2H_5)_4Br,\ N(C_2H_5)_4J \text{ и } N(C_2H_5)_4OH.$$

При изучении влияния pH на восстановление буферные растворы составлялись из $N(C_2H_5)_4OH$ и фосфорной либо борной кислоты. Растворителем служил 80% этиловый спирт. Начало волны «фона» наблюдалось около —2,5 V, но волна исследуемого вещества могла еще быть прослежена до —2,6 и даже —2,7 V (здесь и дальше все потенциалы отнесены к насыщенному каломельному электроду).

Кислород из растворов удалялся пропусканием очищенного азота не менее 40 мин.

---

* В части, касающейся моногалоидопроизводных, работа была доложена на Совещании по электрохимическим методам анализа 11/I 1950 г.

Переход от наложенного на ячейку напряжения с абсолютной величиной E к потенциалу φ катода производится, как известно, при помощи уравнения

$$\varphi = -E + E_a + iR, \tag{1}$$

где E_a — взятый с соответствующим знаком потенциал анода, R — усредненное по времени (эффективное) сопротивление ячейки. В измеренную величину E_a, а значит и в φ, в нашем случае входит не просто диффузионный, а межфазовый потенциал на границе водно-спиртового раствора фона с насыщенным раствором KCl, который не поддается измерению. Поэтому найденные нами значения потенциала полуволны не следует сопоставлять со значениями в других растворителях.

Член iR в формуле (1) представляет собой лишь небольшую поправку, которая рассчитывалась по формуле

$$R \approx 4{,}8\, m^{-1/3}\, t^{-1/3} \varkappa, \tag{2}$$

где $\varkappa$ — удельная электропроводность раствора, t — период капания при данном потенциале (вывод, см. [6]).

Для того чтобы установить с несомненностью малые различия в потенциалах полуволны (например у изомеров), применялось также введение контрольного вещества, а именно K^+. При этом сравнивались непосредственно измеренные расстояния между точками полуволны исследуемого вещества и K^+, и этим путем исключались ошибки измерения потенциала анода.

Поляризационные кривые получались хорошо воспроизводимыми в области потенциалов до —2,3 V. При более отрицательных потенциалах часто наблюдались значительные (на 5% и более) колебания силы тока: они вызываются нерегулярностью капания ртути, обусловленной сильным падением поверхностного натяжения. Это обстоятельство, однако, мало сказывалось на точности определения $\varphi_{1/2}$, средняя ошибка которого не превышала $\pm$0,005—0,01 V.

Вводить подавители максимума не было нужды, так как максимумы 1-го рода, как правило, не наблюдались. В немногих опытах для пробы добавлялся метиловый красный, что никак не сказывалось на поляризационной кривой. Впрочем, этот результат можно было предвидеть, так как известно, что красители (и другие поверхностно-активные вещества) не адсорбируются при сильно отрицательных потенциалах.

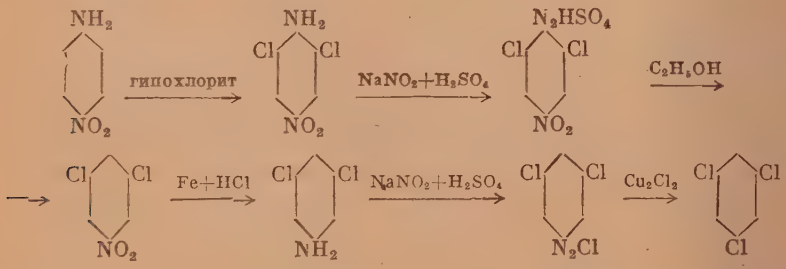
РЕАКТИВЫ

Из числа исследованных галоидопроизводных многие являются легко доступными заводскими продуктами или лабораторными реактивами, которые можно было применить после соответствующей очистки. Остальные были синтезированы по методам, обеспечивающим получение индивидуального вещества.

1. Иодбензол и 2-иоднафталин получались из соответствующего амина путем обработки диазосоединения избытком KJ [7].

2. 1,3-Дихлорбензол был приготовлен из 1,3-фенилендиамина по варианту реакции Зандмейера — в одну фазу.

3. 1,3,5-Трихлорбензол был синтезирован из 1,4-нитроанилина по следующей схеме:



4. Пентахлорбензол удалось получить сразу довольно чистым, подвергнув 1,4-дихлорбензол исчерпывающему хлорированию (при обыкновенном давлении, применяя освещение ртутно-кварцевой лампой) и разложив полученный гексахлорид спиртовой щелочью [8].

Все препараты галоидопроизводных подвергались очистке до достижения удовлетворительных значений физических констант. После химической очистки вещества перегонялись (обычно в вакууме) не менее двух раз.

К чистоте растворителей и «посторонних электролитов», естественно, предъявлялись еще более строгие требования. Соли тетраалкиламмония, полученные из третичного амина и соответствующего галоидного алкила, перекристаллизовывались из водного спирта не менее 3—4 раз. Гидроокись получалась из иодида продолжительным встряхиванием со свежеосажденной окисью серебра и применялась в виде раствора.

Вещества, нужные для буферных растворов: — H_3BO_3, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O_4$, KH_2PO_4, — приготовлялись так, как это обычно делается при электрохимических работах.

Чистота растворителя и применяемых электролитов контролировалась снятием поляризационных кривых в отсутствие органического деполяризатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Поляризационные кривые моногалоидопроизводных

На ртутном капельном электроде удается восстановить все моногалоидопроизводные бензола и нафталина, за исключением хлорбензола*.

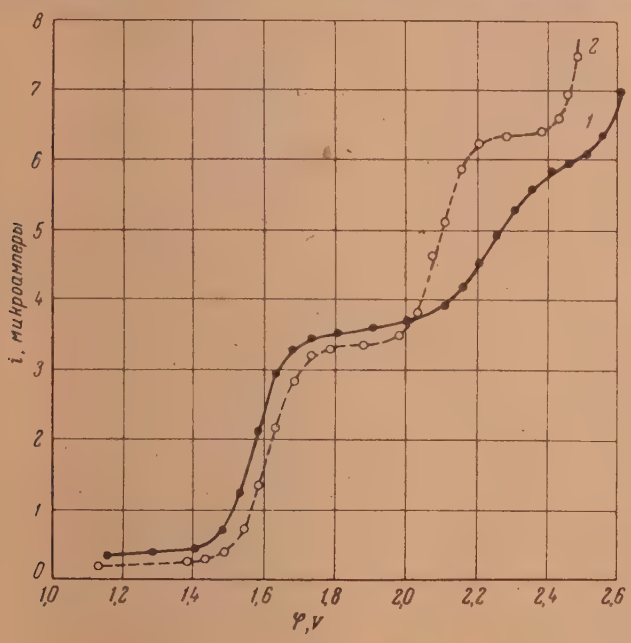


Рис. 1. Поляризационные кривые смесей: *1* — $C_6H_5J + C_6H_5Br$; *2* — $2\text{-}C_{10}H_7J + 2\text{-}C_{10}H_7Br$. Концентрация везде 0,0008 *M*

Во всех случаях получается хорошо выраженная волна, отвечающая отщеплению галоида (рис. 1).

В литературе имеется прямое доказательство того, что при восстановлении жирных галоидопроизводных на каждый атом галоида расходуются два электрона и что, следовательно, суммарный процесс может быть выражен уравнением

$$RX_m + 2\,me^- + m\,H_2O \rightarrow RH_m + m\,X^- + m\,OH^-, \qquad (3)$$

где m — число атомов галоида X, способных к отщеплению [9]. При всей очевидности такого утверждения не лишне отметить, что в случае галоидонафталинов получено еще одно подтверждение его правильности. Здесь

* Фторпроизводные в этой работе вообще не рассматриваются.

всегда наблюдается вторая волна, тождественная волне незамещенного нафталина; последняя отвечает восстановлению до дигидронафталина (вероятно, присоединению в местах 1 и 4), т. е. процессу, требующему два электрона [10]. Оказалось, что высоты обеих волн очень близки и делаются одинаковыми, если ввести, согласно уравнению Ильковича, поправку на изменение множителя $t^{1/6}$ с потенциалом.

Термодинамический расчет показывает, что восстановление галоидопроизводных необратимо, и уравнение (3) не выражает процесса, определяющего равновесный потенциал. В соответствии с этим, хотя линейная

Таблица 1

Значения углового коэффициента b и коэффициента α

Вещество	Фон			
	Соль $N(CH_3)_4^+$		Соль $N(C_2H_5)_4^+$	
	b	α	b	α
C_6H_5Br	0,173	0,34	0,215	0,28
C_6H_5J	0,090	0,66	0,101	0,59
$2\text{-}C_{10}H_7Cl$	0,092	0,64	0,065	0,91
$2\text{-}C_{10}H_7Br$	0,132	0,45	0,084	0,70
$2\text{-}C_{10}H_7J$	0,088	0,67	0,098	0,60

зависимость φ от $\ln\frac{i}{i_d - i}$, характерная для обратимого процесса, и сохраняется, но с измененным коэффициентом, и уравнение волны приобретает вид

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{i}{i_d - i}, \qquad (4)$$

где $\alpha \leqslant 1$.

В табл. 1 приведены угловые коэффициенты прямых, построенных в координатах $\lg\frac{i}{i_d - i}$ φ, т. е. величины $b = \frac{2{,}303\,RT}{\alpha F}$, а также вычисленные из них значения α; в угловые коэффициенты внесена поправка на падение напряжения в растворе, равная, как легко рассчитать, $\frac{2{,}303}{4} i_d R$ (ячейки).

Таблица 2

Независимость $\varphi_{1/2}$ от pH

C_6H_5J		$C_6H_5CH_2Cl$	
pH	$-\varphi_{1/2}$ вольты	pH	$-\varphi_{1/2}$ вольты
7,0	1,69	8,9	2,01
10,8	1,63	8,9	2,04
12,1	1,65	10,7	2,04
12,1	1,66	10,7	2,04
12,6	1,64	—	—
12,7	1,63	—	—

Таким образом крутизна волны весьма различна у отдельных веществ; как и в других необратимых процессах она очень чувствительна к составу постороннего электролита, в данном случае — к роду катиона.

Необратимость электродного процесса проявляется также в отсутствие нормальной зависимости $\varphi_{1/2}$ от pH раствора. Последнее было непосредственно установлено для иодбензола и хлористого бензила путем измерения $\varphi_{1/2}$ в буферных растворах, приготовленных из $N(C_2H_5)_4OH$ и фосфорной либо борной кислоты (выбор кислоты на $\varphi_{1/2}$ не влияет). Диапазон изменения pH был ограничен снизу тем, что в кислых растворах выделение H_2 начинается раньше, чем восстановление галоидопроизводного. В случае $C_6H_5CH_2Cl$ нельзя было применять и сильно щелочные растворы, так как они омыляют вещество. Результаты приведены в табл. 2.

Надо отметить, что в этих опытах точность определения $\varphi_{1/2}$ была не выше $\pm 0{,}02$ V. Для прочих веществ высказанное положение подтверждается сравнением значений $\varphi_{1/2}$, измеренных, с одной стороны, в присутствии нейтральных солей тетраэтиламмония; с другой стороны, в присутствии гидрата окиси: различия невелики и не в ожидаемом направлении (см. табл. 3).

Таблица 3

Потенциалы полуволны галоидопроизводных

(Растворы в 80% этиловом спирте)

Вещество	Фон, 0,05 *M*		
	$N(CH_3)_4Br$ $N(CH_3)_4J$	$N(C_2H_5)_4Br$ $N(C_2H_5)_4J$	$N(C_2H_5)_4OH$
	$-\varphi_{1/2}$, вольты		
C_6H_5Cl	Не восстанавливается		
C_6H_5Br	2,22	2,40	2,40
C_6H_5J	1,57	1,67	1,64
2-$C_{10}H_7Cl$	2,28	2,23	2,21
1-$C_{10}H_7Br$	2,07	2,03	2,02
2-$C_{10}H_7Br$	2,11	2,07	2,05
2-$C_{10}H_7J$	1,51	1,60	1,55
Нафталин (ядро)	2,50	2,48	2,49
$C_6H_5CH_2Cl$	1,90	2,04	—

Из применимости уравнения волны (4) следует, что при заданном i_d поляризационная кривая вполне определяется двумя параметрами $\varphi_{1/2}$ и α. Кроме того, как указано выше, $\varphi_{1/2}$ оказалось не зависящим от концентрации восстанавливаемого вещества и от pH. Поэтому в рассматриваемом случае потенциал полуволны приобретает значение основной характеристики электродного процесса, и представляло интерес выяснение влияния на него других, еще не рассмотренных факторов. Проведенное изучение показало, что существенное значение имеет природа фона, притом только катиона, в то время как влияние аниона (Cl^-, Br^-, J^-) не выходит за пределы ошибок опыта. Так, при восстановлении C_6H_5Br в среднем найдено следующее:

Фон	(0,5 *M*)	$N(CH_3)_4$	$BrN(CH_3)_4$	$JN(C_2H_5)_4$	$BrN(C_2H_5)_4J$
$-\varphi_{1/2}$	(вольты)	2,222	2,224	2,403	2,397

Несколько сильнее сказывается замена галоидной соли на соответствующий гидрат окиси, вызывающая положительный сдвиг на 0,02—0,05 V.

Значения $\varphi_{1/2}$, полученные в присутствии различных тетрасолей, представлены в табл. 3. Из нее видно, что чувствительность к природе катиона вполне индивидуальна: изменение $\varphi_{1/2}$ при замене $N(CH_3)_4^+$ на $N(C_2H_5)_4^+$ у одних веществ — положительно, у других — отрицательно. Любопытно, что при восстановлении нафталинового ядра $\varphi_{1/2}$ практически не зависит от природы электролита; не имеет значения также, какой из галоидов входит заместителем в ядро. Постоянство $\varphi_{1/2}$ подтверждает ранее предложенную интерпретацию последнего процесса [10].

Следует еще отметить параллелизм между влиянием катиона на $\varphi_{1/2}$ и на α, который соблюдается вполне строго: если при замене катиона

$\varphi_{1/2}$ становится отрицательнее, то одновременно уменьшается α, т. е. крутизна волны.

Изменение концентрации фона в пределах от 0,02 до 0,2—0,5 M смещает потенциал восстановления только на 0,02—0,05 V. Сильнее влияет разбавление спирта: так у 2-иоднафталина замена 80% спирта на 33% вызвала положительное смещение $\varphi_{1/2}$ на 0,155 V. Весьма вероятно, что часть этого эффекта вызвана изменением межфазового скачка потенциала, которое не может быть учтено. Однако имеет место и реальное смещение электродного потенциала. Это вытекает, например, из рассмотрения расстояния между первой волной и второй (отвечающей восстановлению ядра): оно равно, соответственно, 0,88 и 0,98 V.

Таблица 4

Постоянные уравнения Ильковича A и коэффициенты диффузии D при 25° С

Вещество	$A_{25°}$	$D_{25°}$ см² сек.⁻¹ × $\times 10^5$
C_6H_5Br	3,46	0,82
C_6H_5J	3,29	0,74
2-$C_{10}H_7Cl$	3,41	0,79
1-$C_{10}H_7Br$	3,35	0,77
2-$C_{10}H_7Br$	3,33	0,76
2-$C_{10}H_7J$	2,90	0,57
$C_6H_5CH_2Cl$	2,68	0,49

В табл. 4 приведены значения «постоянной уравнения Ильковича» $A = \frac{i_d}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$, которые, как и предсказывает теория, оказались не зависящими от капилляра и высоты ртутного столба. Из них рассчитаны значения коэффициента диффузии $D = \left(\frac{A}{605\,n}\right)^2$ (при 25° С) в предположении, что $n = 2$.

Поляризационные кривые полигалоидопроизводных

Полигалоидопроизводные интересовали нас, главным образом, с точки зрения установления взаимного влияния заместителей в ароматическом ядре. Они представляют весьма подходящий объект для этой цели, так как в них заместителями являются отдельные атомы, и поэтому наблюдаемые соотношения легче поддаются истолкованию. Для указанной цели достаточно было ограничиться одним рядом — полихлоридами бензола; были исследованы почти все его члены (за исключением двух особенно трудно доступных тетрахлорбензолов). Дополнительно был взят еще только 1,4-дибромбензол. Средой во всех случаях служил 0,05 M раствор $N(C_2H_5)_4OH$ в 85% спирте (это — минимальная концентрация спирта, при которой C_6Cl_6 еще растворим в достаточной степени).

У дихлорбензолов наблюдается одна волна. В этом случае требуется особая тщательность работы, так как потенциал восстановления весьма отрицателен (почти — 2,6 V), и при наличии малейших загрязнений волна вещества сливается с волной фона. Между значениями $\varphi_{1/2}$ у изомеров оказалась небольшая, но несомненная разница. Чтобы удостовериться в ее объективности, было применено контрольное вещество, а именно K^+-ион в концентрации 0,001 N; получилось полное согласие с данными прямого измерения (табл. 5).

На поляризационных кривых трихлорбензолов имеются две хорошо разделенные перегибом волны, причем вторая по положению приблизительно соответствует волне дихлорбензолов. В этом случае различия между изомерами не превосходят ошибок опыта (табл. 6).

У высших полихлоридов число волн на поляризационной кривой тоже всегда на единицу меньше числа атомов хлора (рис. 2). По мере накопления последних $\varphi_{1/2}$ первой волны смещается в положительную сторону, в среднем на 0,30 V на каждый добавочный атом. В табл. 7 приведены

значения потенциалов восстановления, представляющие средние минимум из трех (обычно 4—5) опытов.

В табл. 7 значения $\varphi_{1/2}$ размещены так, что в крайнем правом столбце находятся значения, характеризующие последнюю волну каждого вещества, в следующем — предпоследнюю и т. д. Легко заметить, что числа каждого столбца близки между собой. Поэтому соответствующие друг

Таблица 5

Потенциалы полуволны дихлорбензолов

Вещество	$-\varphi_{1/2}$, вольты	$\varphi_{1/2}(K^+) - \varphi_{1/2}(C_6H_4Cl_2)$, вольты
1,2-$C_6H_4Cl_2$	2,587	0,607
1,4-$C_6H_4Cl_2$	2,562	0,582
1,3-$C_6H_4Cl_2$	2,551	0,569

Таблица 6

Потенциалы полуволны трихлорбензолов

Вещество	$-\varphi_{1/2}$, вольты,	
	1 волна	2 волна
1,2,3,-$C_6H_3Cl_3$	2,19	2,53
1,2,4-$C_6H_3Cl_3$	2,20	2,52
1,2,5-$C_6H_3Cl_3$	2,18	2,52

Таблица 7

Потенциалы полуволны хлорбензолов

Вещество	$-\varphi_{1/2}$ последовательных волн хлорбензолов, вольты				
C_6H_5Cl	Не восстанавливается				
$C_6H_4Cl_2$ *					2,56
$C_6H_3Cl_3$				2,19	2,53
1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$			1,95	2,23	2,54
C_6HCl_5		1,67	1,96	2,24	2,57
C_6Cl_6	1,44	1,72	2,02	2,30	2,54

* Среднее значение для трех изомеров.

другу волны различных полихлоридов просто суммируются. Эта особенность наглядно иллюстрируется рис. 3, изображающим поляризационную кривую смеси C_6Cl_6 и $C_6H_3Cl_3$ в эквимолекулярных количествах: две последние волны имеют двойную высоту сравнительно с тремя первыми. Аналогичная, но не столь ясная картина получалась и в других случаях ступенчатого восстановления веществ с одинаковыми заместителями, например, моно-, ди- и тринитробензолов. Отвлекаясь от небольших различий чисел в каждом из столбцов, приведенные данные можно интерпретировать так: молекула полихлорбензола, достигшая поверхности электрода, претерпевает ряд последовательных и независимых актов восстановления, каждый из которых состоит в замене одного хлора на водород. Потенциал восстановления, соответствующий отдельному акту, в основном определяется числом еще присутствующих атомов хлора, хотя некоторое влияние (выражающееся в немногих сотых вольта) оказывает и их взаимное расположение.

У любого из полихлоридов высоты отдельных волн приблизительно одинаковы. У всех веществ этого ряда волны, соответствующие определенному потенциалу восстановления, одинаковы (если сравнить средние из ряда опытов). Небольшие различия между последовательными волнами

всецело зависят от изменения фактора $t^{1/6}$ в уравнении Ильковича. Таким образом коэффициенты диффузии D полихлоридов в пределах точности опытов совпадают по величине; среднее значение D равно $0{,}73 \cdot 10^{-5}$. 1,4-Дибромбензол ведет себя аналогично полихлоридам, только, в соответствии со способностью монобромбензола восстанавливаться, получаются

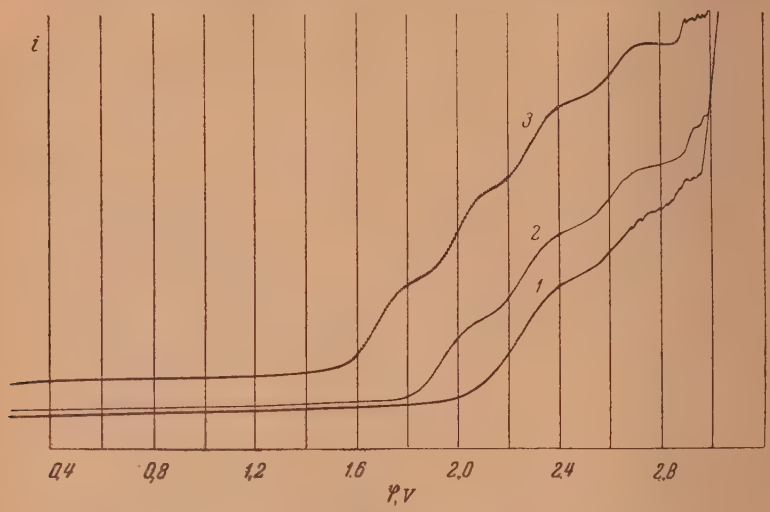


Рис. 2. Поляризационные кривые: *1*—1, 2, 4-$C_6H_3Cl_3$; *2*—1, 2, 4, 5-$C_6H_2Cl_4$; *3* — C_6HCl_5 $c = 0{,}0005$ *M*

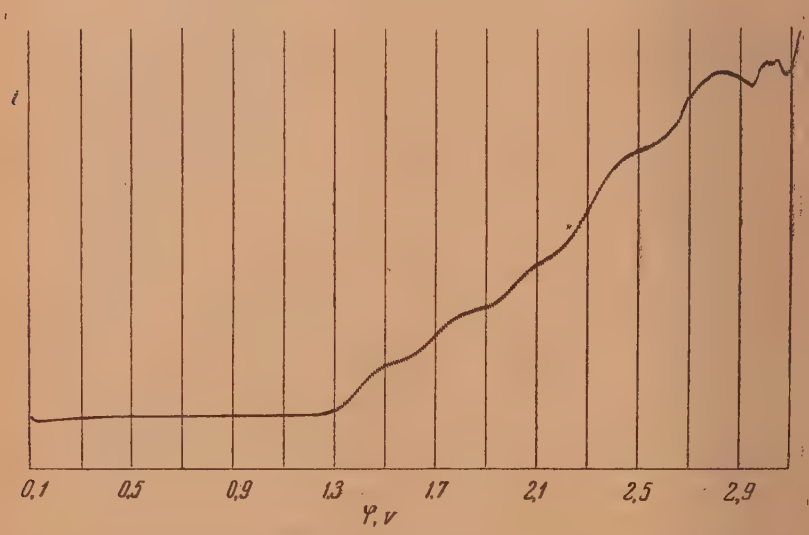


Рис. 3. Поляризационная кривая смеси $C_6H_3Cl_3 + C_6Cl_6$; $c = 0{,}0005$ *M*

две волны, из которых вторая точно совпадает по положению с волной C_6H_5Br. Расстояние между волнами — снова около 0,30 V. Род катиона $((N(CH_3)_4^+$ либо $N(C_2H_5)_4^+)$ оказывает на потенциалы восстановления точно такое же влияние, какое отмечено у монобромбензола. Аналогичен и характер волн — они сильно растянуты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обращаясь к теоретической интерпретации уравнения (4), положим в ее основу допущение, что в рассматриваемом случае роль «медленной стадии» играет собственно электрохимическая стадия, т. е. акт присоединения электрона к молекуле восстанавливаемого вещества [11—14]. О природе этого элементарного акта пока можно высказать только гипотезу; во всяком случае, в силу независимости скорости суммарной реакции от pH, в нем не может участвовать ион H^+. Далее, статистически более вероятно участие в любом элементарном акте только одного электрона. Таким путем мы приходим, как к наиболее вероятному, к следующему представлению:

$$RX + e \rightarrow R^{\cdot} + X^{-}, \tag{5}$$

где $R^{\cdot}$ — радикал.

Из постулированного механизма вытекает согласно теории замедленного разряда [11] следующее кинетическое уравнение:

$$i = k\,[A]_s \exp\left[-\frac{\alpha F(\varphi - \psi_1)}{RT}\right]. \tag{6}$$

Здесь $[A]_s$ — «поверхностная концентрация» восстанавливаемого вещества [12], φ — потенциал электрода, ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода, α — постоянная, удовлетворяющая условию $0 < \alpha < 1$.

Постоянная k определяется уравнением:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right), \tag{7}$$

где W_0 — часть энергии активации, не зависящая от внешнего электрического поля.

Следующее уравнение вытекает из элементарных соображений диффузионной кинетики:

$$i_d - i = k'\,[A]^s, \tag{8}$$

$[A]^s$ означает концентрацию «вблизи поверхности электрода» [12], k' — коэффициент уравнения диффузии. Если учесть, что потенциальная энергия нейтральной молекулы не зависит от электрического поля, и, в первом приближении, отвлечься от адсорбции галоидопроизводного на поверхности ртути, то легко придти к выводу, что $[A]^s = [A]_s$. В таком случае, разделив (6) на (8), получаем

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{k}{k'} \exp\left[-\frac{\alpha F(\varphi - \psi_1)}{RT}\right]$$

или, логарифмируя,

$$\varphi - \psi_1 = K - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_d - i}, \tag{9}$$

где

$$K = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k}{k'}.$$

В точке полуволны

$$(\varphi - \psi_1)_{1/2} = K = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k}{k'}. \tag{10}$$

Уравнение (9) отличается от уравнения (4), удовлетворительно изображающего опытные данные, только наличием члена ψ_1 и тем, что в

(9) i означает плотность, а в (4) — силу тока: вследствие изменения среднего размера капли с потенциалом эти две величины не вполне пропорциональны друг другу. Фактически различия в ходе кривых, соответствующих обоим уравнениям, невелики и не выходят за пределы ошибок измерений. Таким образом, применение к данной реакции теории замедленного разряда не приводит к противоречию с опытом.

Привлечение к рассмотрению адсорбции галоидопроизводных на ртути, которая несомненно имеет место, не меняет общей формы поляризационной кривой (9). Если обозначить через Ф адсорбционный потенциал (при положительной адсорбции $\Phi < 0$) и принять, что в рассматриваемой области концентраций (порядка 0,001 M) степень заполнения поверхности мала, то на основании принципа Больцмана

$$[A]_s = [A]^s \exp\left(\frac{-\Phi}{RT}\right)$$

и далее

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{k}{k'} \exp\left[-\frac{\Phi + \alpha F(\varphi - \psi_1)}{RT}\right],$$

$$\varphi - \psi_1 = K - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_d - i}. \qquad (11)$$

В этом случае

$$(\varphi - \psi_1)_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k}{k'} - \frac{\Phi}{\alpha F}. \qquad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что в общем случае потенциал полуволны зависит от нескольких величин: k, α, Φ, ψ_1 (k' для рассматриваемых веществ практически постоянно). Поэтому физический смысл величины $\varphi_{1/2}$ не поддается простому истолкованию. Если, однако, ограничиться сравнением веществ одного класса, у которых Ф и α колеблются в узких пределах (α за отдельными исключениями), то можно принять, что различия в значении $\varphi_{1/2}$ у отдельных веществ вызываются различиями в значении k — специфической константы скорости. Поэтому значение $\varphi_{1/2}$ может служить мерой подвижности соответствующего атома или группы, понимая под этим скорость рассматриваемой реакции — в данном случае замещения галоида на водород, — измеренную в одинаковых условиях. В аналогичном смысле применяется термин «подвижность» и в органической химии.

Можно показать, что приведенные данные о потенциалах восстановления находятся в согласии с предсказаниями общепринятой теории замещения. Так, согласно последней, галоид, хотя и принадлежит к орто-, пара-направляющим заместителям, но по роду влияния резко отличается от групп NH_2 и OH: галоид затрудняет вступление последующих заместителей, в том числе и других атомов галоида. Это объясняется индуктивным эффектом, вызывающим уменьшение электронной плотности у всех углеродных атомов ядра. В другой формулировке можно сказать, что при накоплении атомов галоида в ядре каждый следующий должен быть более подвижен, чем предыдущий. В согласии с этим табл. 7 показывает, что $\varphi_{1/2}$ первой по порядку волны смещается в положительную сторону примерно на 0,30 V при вступлении каждого нового атома хлора.

С другой стороны, группа OH (а также NH_2, OR, NHR, где R — алкил), будучи электродонорной, должна уменьшать подвижность заместителя в о- и п-положении. Действительно, мы нашли, что 2, 4, 6-трихлорфенол не восстанавливается на ртутном капельном электроде, в то время как

оответствующий трихлорбензол-1,3,5 восстанавливается сравнительно легко.

Далее теория замещения утверждает, что в силу эффекта сопряжения второй атом хлора должен легче входить в о- и п-, чем в м-положение, т. е. его подвижность в первых двух положениях должна быть меньше. И этот вывод согласуется с данными табл. 5, которые обнаруживают, кроме того, тонкое различие между о- и п-положением.

Выводы, которые могут быть сделаны из измерений потенциалов восстановления, в рассмотренных примерах не отличаются оригинальностью: мы сознательно выбрали простые случаи, в которых возможно сопоставление этих выводов с предсказаниями теории замещения и с данными химического опыта. Но раз принципиальная правильность такого способа рассмотрения установлена, открываются возможности его приложения и к более сложным веществам. При наличии нескольких заместителей, притом разного типа, теория замещения, выводы которой имеют чисто качественный характер, теряет свою предсказательную силу, и тогда предлагаемый метод оценки подвижности групп, повидимому, окажется полезным.

Необходимо рассмотреть еще один вопрос — о влиянии фона на кинетику восстановления. Можно показать, что и в этом случае выводы из теории находятся в качественном согласии с данными опыта.

Замена одного постороннего электролита другим может, в первую очередь, сказаться на значении ψ_1. В отношении ионов тетраалкиламмония известно, что они активны, т. е. адсорбируются на поверхности ртути при не слишком положительных потенциалах [15]. Внедрение активных катионов в поверхностный слой, как известно, вызывает положительное изменение ψ_1. В таком случае при замене неактивного катиона (K^+) активным изменение $\varphi_{1/2}$ согласно уравнению (10) также должно быть положительным: $\Delta\varphi_{1/2} = \Delta\psi_1$. Значения $\varphi_{1/2}$, найденные для 2-иоднафталина, подтверждают это предсказание.

Катион фона	K^+	$N(CH_3)_4^+$	$N(C_2H_5)_4^+$
$-\varphi_{1/2}$ (сред.)	1,66	1,51	1,59

Однако влияние активных катионов, повидимому, сказывается не только на величине ψ_1: при замене $N(CH_3)_4^+$ на $N(C_2H_5)_4^+$ заметно изменяется также α (табл. 1). Как показывает теоретическое рассмотрение, последняя величина зависит от наклона потенциальных кривых частиц, участвующих в элементарном акте разряда — исходной и конечной; в данном случае это будет молекула R — X и радикал R, адсорбированный на поверхности ртути. Изменение α свидетельствует о значительном взаимодействии между названными частицами и активными ионами, также адсорбированными. В таком случае можно ожидать влияния активных ионов и на энергию активации W_0 и тем самым на константу скорости k, и вопрос о влиянии активных ионов на кинетику разряда оказывается весьма сложным. Опытные данные все же позволяют сделать некоторую, хотя и не исчерпывающую, проверку правильности изложенных представлений. Для этого напишем уравнение (12) в сокращенном виде

$$\varphi_{1/2} = \frac{A'}{\alpha} + \psi_1,$$

причем

$$A' = \frac{RT}{F} \ln \frac{k}{k'} - \frac{\Phi}{F},$$

и обозначим через Δ изменение соответствующих величин при замене одного катиона другим. $\Delta\alpha$ — значительно, и это дает основание предположить, что оно в основном определяет и величину $\Delta\varphi_{1/2}$, по крайней

мере, по знаку, т. е. что в первом приближении можно считать A' постоянной. Тогда, поскольку $A' < 0$, $\Delta_{1/2}$ и $\Delta\alpha$ должны быть одного знака. Опытные данные вполне соответствуют этому выводу.

Выводы

1. Ароматические моногалоидопроизводные, за исключением C_6H_5Cl восстанавливаются на ртутном катоде в области потенциалов отрицательнее — 1,5 V (относительно насыщенного каломельного электрода).

2. Восстановление полигалоидопроизводных происходит ступенчато. Вступление каждого следующего атома галоида (Cl, Br) вызывает появление на поляризационной кривой новой волны в области более положительных потенциалов, на расстоянии 0,30 V от предыдущей.

3. Процесс восстановления необратим, и потенциал полуволны не зависит от pH.

4. Теория замедленного разряда в применении к рассматриваемой реакции удовлетворительно объясняет форму поляризационной кривой и кинетические особенности реакции, в частности, влияние ионов фона.

5. Потенциал полуволны $\varphi_{1/2}$ в рассматриваемом случае является скорее кинетической, чем термодинамической величиной. В условном смысле $\varphi_{1/2}$ может служить мерой подвижности атома галоида. Порядок, в котором следуют значения $\varphi_{1/2}$ у отдельных галоидопроизводных, соответствует предсказаниям теории замещения и данным химического опыта.

В частности, из значений $\varphi_{1/2}$ следует: а) что в нафталиновом ядре галоид более подвижен, чем в бензольном; б) что в первом галоид более подвижен в α-, чем в β-положении; в) что у изомеров дихлорбензола подвижность хлора возрастает в порядке $1,2 \rightarrow 1,4 \rightarrow 1,3$.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступила
6. IV. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Стромберг, Л. Рейнус, Журн. общ. химии, **16**, 431, 1946.
2. J. J. Lingaine, C. G. Swain, M. Fields, Journ. Amer. Chem. Soc., **65**, 1348, 1943.
3. J. K. Simpson, D. Trail, Biochem. Journ., **40**, 116, 1946.
4. M. Stackelberg, W. Strake, Zs. Elektrochem., **53**, 118, 1949.
5. E. Gergely, T. Irredale,, Journ. Chem. Soc., **13**, 3502, 1951.
6. Э. С. Левин, З. И. Фодиман, Труды Комиссии по аналитической химии, т. **4**, 1952, стр. 42.
7. Schmidlin, Ber., **43**, 2829, 1910.
8. Linden, Ber., **45**, 411, 1912.
9. М. Б. Нейман, Завод. лабор., **15**, 1277, 1949.
10. S. Wawzonek, H. A. Laitinen, Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 2265, 194
11. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **24**, 244, 1950.
12. А. Н. Фрумкин и др., Кинетика электродных процессов, Изд-во МГ 1952, стр. 62.
13. А. Н. Фрумкин, Вестн. Моск. ун-та, № 9, 37, 1952.
14. Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин, ДАН, **79**, 997, 1951.
15. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциал Одесса, 1919, стр. 163.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

VI. РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНАЯ СХЕМА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

В. Я. Штерн

ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННЫЙ ХАРАКТЕР ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Любая предлагаемая химическая схема окисления пропана должна учитывать вырожденно-разветвленный характер медленного окисления углеводородов, не сопровождающегося холоднопламенными вспышками. Это означает, что химическая конкретизация окислительного превращения пропана должна включать в себя определение вещества, которое обуславливает такой своеобразный кинетический механизм окисления — вырожденный взрыв.

В отношении холоднопламенного окисления пропана, кроме того, возникает еще дополнительная задача: необходимо доказать, что и оно осуществляется при помощи цепей с вырожденными разветвлениями, несмотря на то, что его кинетика из-за скачкообразных приростов давления, вызываемых холоднопламенными вспышками, не может быть описана уравнением вырожденного взрыва $\Delta p = Ne^{\varphi t}$. Основанием для такого предположения об едином кинетическом механизме как нижне- и верхнетемпературного, так и холоднопламенного окисления является то, что, как было нами показано [1], удельный вес холоднопламенной вспышки, искажающей вид кинетической кривой, в общем балансе холоднопламенной реакции невелик.

Те же задачи стояли перед нами и при изучении окисления пропилена. Подробно обоснованная методика соответствующего эксперимента была приведена ранее [2]. Не описывая ее вторично, мы здесь приведем только результаты аналогичных опытов с пропаном.

Опыты по кинетическому методу

Для характеристики результатов, полученных при проведении эксперимента с перебросом эквимолекулярной пропано-кислородной смеси, можно привести результаты двух типичных опытов. Холоднопламенная реакция ($T = 310°$, $P_{нач} = 375$ мм) в первом реакционном сосуде прерывалась по истечении 97% периода индукции холодного пламени, и смесь выдерживалась в промежуточном сосуде один раз 50 сек., второй раз 20 мин. и третий раз 20 час. При последующем перебросе во второй реакционный сосуд холодное пламя всегда возникало через отрезок времени, представляющий собой около 3% того периода индукции, который наблюдается во втором реакционном сосуде в случае проведения в нем целиком реакции с исходной смесью. В условиях верхнетемпературной области ($T = 348°$; $P_{нач} = 260$ мм) реакция с той же эквимолекулярной пропано-кислородной смесью прерывалась в первом реакционном сосуде по истечении 81% времени, необходимого для достижения в этом сосуде максимальной скорости реакции. После выдержки в промежуточном сосуде в течение 50 сек., 20 мин. и 20 час. смесь переводилась во второй реакционный сосуд. Максимальная скорость возникающей во всех трех случаях реакции достигалась через 16—17% времени, необходимого для достижения максимальной скорости при проведении реакции с исходной смесью целиком во втором реакционном сосуде.

Полученный результат вполне аналогичен результатам таких же опытов с пропилено-кислородными смесями. Та же трактовка этих результатов, которая была проведена в случае с пропиленом [2], приводит и здесь — при пропане — к выводу, что прерывание реакции, связанное с обрывом цепей, не уничтожает активного промежуточного продукта, который,

изредка давая при своем дальнейшем окислении активные центры, и вызывает наблюдаемое на опыте быстрое продолжение реакции. Вывод этот относится не только к верхнетемпературному, но и к холоднопламенному окислению. Таким образом можно считать одновременно доказанным наличие вырожденного разветвления и для холоднопламенной реакции.

Решение вопроса о том, не связаны ли вырожденные разветвления с присутствием перекисей, образующихся при окислении пропана, было облегчено их свойством распадаться при стоянии в промежуточном сосуде. Специальными опытами было показано, что после 50-секундного пребывания в промежуточном сосуде в смеси еще сохраняется 70—80% перекисей, после же 20 час. не удается констатировать и следов их. Из описанных выше опытов с перебросом смеси следует, что удаление перекисей никак не влияет на дальнейший ход реакции. Действительно, в смеси, переброшенной во второй реакционный сосуд, возобновляющееся окисление протекает совершенно одинаково как после 50-секундной, так и после 20-часовой выдержки в промежуточном сосуде. Таким образом не перекисями определяется разветвленно-вырожденный характер окисления пропана.

Опыты с искусственными смесями

По тем же причинам, что и при изучении окисления пропилена [2], а именно в силу невозможности поочередного удаления других, кроме перекисей, компонентов смеси без изменения ее состава, были поставлены и здесь — при пропане — опыты с искусственными смесями. Предварительно было показано, что такие искусственные смеси вполне идентичны соответствующим реальным, частично прореагировавшим пропано-кислородным смесям.

Для воспроизведения были выбраны как верхнетемпературная ($T = 360°$; $P_{нач} = 190$ мм), так и холоднопламенная ($T = 300°$; $P_{нач} = 380$ мм; три холодных пламени) реакции эквимолекулярной пропано-кислородной смеси. В первом случае, если прервать окисление в момент, когда $\Delta p = 3$ мм, и образовавшуюся при этом частично прореагировавшую смесь перебросить во второй реакционный сосуд, то реакция возобновляется практически немедленно ($\tau = 0$) и длится 15 мин. Тот же результат получается и с соответствующей искусственной смесью. Поочередное исключение из этой искусственной смеси промежуточных и конечных веществ — всех, за исключением ацетальдегида,— мало сказывается на возникающей реакции (то же практически полное отсутствие периода индукции, та же длительность реакции). Резкое изменение кинетики реакции наступает только при составлении искусственной смеси без ацетальдегида. Длительность периода индукции тогда достигает уже 20 мин.

Во втором случае (холоднопламенном) окисление исходной пропано-кислородной смеси прерывалось в момент угасания первого холодного пламени, и такая частично прореагировавшая смесь перебрасывалась во второй реакционный сосуд. Реакция начиналась немедленно, через 8—9 сек. после переброса возникало холодное пламя и через 6—7 сек. после его угасания — второе холодное пламя. Практически тот же результат получается и с соответствующей (т. е. отвечающей по составу частично прореагировавшей реальной смеси $C_3H_8 + O_2$ в момент угасания в нем первого холодного пламени) искусственной смесью. Только в отдельных опытах возникало не два, а три холодных пламени. Так же как и в опытах с верхнетемпературным, так и при холоднопламенном окислении составление искусственной смеси без ацетальдегида резко меняло протекание реакции: длительность периода индукции достигала 35—40 мин., число холодных пламен колебалось от одного до двух. Исключение же из искусственной смеси других ее компонентов практически не сказывается на реакции.

Из приведенных данных ясно, что ацетальдегид является единственным веществом, обуславливающим в искусственной смеси возникновение реакции с того уровня, на котором она была прервана в соответствующей частично прореагировавшей реальной пропано-кислородной смеси. На этом основании мы считаем, что ацетальдегид является активным промежуточным продуктом, обуславливающим в ходе окисления пропана вырожденные разветвления.

СХЕМА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

На основе результатов, полученных при исследовании окисления пропана [1, 3], в настоящей работе предлагается радикально-цепная схема этого процесса. Опорными пунктами схемы явились следующие положения:

1. Процесс окисления пропана (были изучены смеси $C_3H_8 + O_2$ и $2C_3H_8 + O_2$) на всем своем протяжении сводится в общих чертах к превращению исходной углеводородной молекулы как в не содержащие кислорода (C_3H_6, C_2H_4, CH_4, H_2), так и в кислородсодержащие ($HCHO$, CH_3CHO, CH_3OH, C_2H_5OH, кислоты) продукты. Из них в изученных условиях температур и давлений (285—465° и 280—420 мм) дальнейшему окислению с получением CO, CO_2 и H_2O подвергаются только альдегиды.

2. В изученных условиях температур и давлений окисление пропана протекает практически без стадии образования гидроперекисей пропилов. Это следует из того, что, как было показано, и выход органических перекисей крайне незначителен (не достигает 0,1%), и отсутствуют возможные продукты распада гидроперекисей пропилов (пропионовый альдегид и ацетон).

3. Образование кислородсодержащих продуктов неполного окисления пропана (альдегидов и спиртов) происходит путем распада перекисных радикалов н-$C_3H_7O\dot{O}$ и изо-$C_3H_7O\dot{O}$.

4. Дальнейшее окисление образующихся в реакции альдегидов протекает по суммарным уравнениям:

$$HCHO + {}^1/_2\,O_2 = CO + H_2O; \quad HCHO + O_2 = CO_2 + H_2O;$$

$$CH_3CHO + 1^1/_2\,O_2 = 2\,CO + 2H_2O; \quad CH_3CHO + 2^1/_2\,O_2 = 2\,CO_2 + 2H_2O.$$

5. Вода образуется не только при окислении альдегидов. Это следует из того, что $H_2O/(CO + CO_2) > 1$.

6. Веществом, обуславливающим вырожденно-разветвленный характер окисления пропана, является ацетальдегид.

7. В ходе реакции могут осуществляться мономолекулярные реакции внутри свободных радикалов, участвующих в превращении. Это означает, что свободная валентность радикала может реагировать не только со связью, находящейся в другой молекуле (бимолекулярная реакция), но и со связью внутри самого свободного радикала*.

---

* Взаимодействие свободной валентности перекисного радикала $CH_2 = CH - CH_2 - O - \dot{O}$ с его же двойной связью, приводящее к вскрытию последней и образованию радикала $\dot{C}H_2 - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - \underset{\underset{O}{|}}{CH_2}$, принималось нами в схеме окисления пропилена [4].

Схема *

0. $C_3H_8 + O_2 \rightarrow$ (н- или изо-) $\dot{C}_3H_7 + HO_2$
1. н-$\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + \dot{C}H_3$
2. $\dot{C}H_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_3H_7$
3. изо-$\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + \dot{H}$
4. $\dot{H} + C_3H_8 \rightarrow H_2 + \dot{C}_3H_7$
5. н-$\dot{C}_3H_7 + O_2 \rightarrow$ н-$C_3H_7O\dot{O}$
6. н-$C_3H_7O\dot{O} \rightarrow HCHO + C_2H_5\dot{O}$
7. $C_2H_5\dot{O} \rightarrow HCHO + \dot{C}H_3$
8. $\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow HCHO + \dot{O}H$
9. $\dot{O}H + C_3H_8 \rightarrow H_2O + \dot{C}_3H_7$
10. $C_2H_5\dot{O} + C_3H_8 \rightarrow C_2H_5OH + \dot{C}_3H_7$
11. изо-$\dot{C}_3H_7 + O_2 \rightarrow$ изо-$C_3H_7O\dot{O}$
12. изо-$C_3H_7O\dot{O} \rightarrow CH_3CHO + CH_3\dot{O}$
13. $CH_3\dot{O} + C_3H_8 \rightarrow CH_3OH + \dot{C}_3H_7$
14. $CH_3CHO + O_2 \rightarrow HO_2 + CH_3\dot{C}O$
15. $CH_3\dot{C}O + C_3H_8 \rightarrow CH_3CHO + \dot{C}_3H_7$
16. $2CH_3CHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты
17. $2HCHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты
18. $\dot{C}_3H_7 + O_2 \xrightarrow{\text{обрыв}}$.

В схеме предполагается, что взаимодействие молекул пропана со свободными радикалами или атомами всегда приводит к отрыву атома водорода из метильных или метиленовой групп пропана и образованию н-$\dot{C}_3H_7$ или изо-$\dot{C}_3H_7$. Таким образом воздействию подвергается и в конечном итоге разрывается не более слабая связь С — С (энергия этой связи в пропане равна 82 ккал/моль), а более прочные связи С — Н (энергия этой связи в метильной группе пропана — 95 ккал/моль, а в метиленовой — 89 ккал/моль [6]). Это предположение вызвано главным образом тем, что в процессе окисления пропана нами не был найден этан, образование которого было бы неизбежным в случае разрыва С — С связи пропана и возникновения при этом свободного радикала $\dot{C}_2H_5$. Возможным и вполне вероятным объяснением такого преимущественного воздействия любого свободного радикала на более прочную связь С — Н является то, что углеродные атомы пропана окружены атомами водорода и свободному радикалу необходимо их раздвинуть для того, чтобы оказаться по соседству с атомами углерода. Такое раздвижение атомов водорода требует значительной дополнительной энергии активации, что и делает эту реакцию менее вероятной по сравнению с воздействием на легко доступные связи С — Н.

В последнее время общепринятым считается преимущественный отрыв атома водорода от вторичного углеродного атома перед отрывом от первичного. Мы не считаем, что в случае пропана это преимущество должно быть значительным. Различие в энергиях активации отрыва атома водорода от первичного и вторичного атома углерода, возможно, частично компенсируется увеличенной вероятностью встречи свободного радикала с одним из шести атомов водорода двух метильных групп пропана, чем с одним из двух атомов водорода единственной метиленовой группы.

Как видно из схемы, крекинговое направление реакции осуществляется распадом н-$\dot{C}_3H_7$ с образованием этилена и $\dot{C}H_3$ (реакция 1) и распадом изо-$\dot{C}_3H_7$ с образованием пропилена и $\dot{H}$ (реакция 3).

То, что образование этилена приписывается распаду только н-$\dot{C}_3H_7$, объясняется тем, что разрыв в нем $\dot{C}H_2CH_2 — CH_3$ связи сразу приводит к возникновению группировки $\dot{C}H_2 — \dot{C}H_2$, в которой созданием пары из двух свободных электронов непосредственно формируется двойная связь. В случае же изо-$\dot{C}_3H_7$ разрыв по С — С связи привел бы к возникновению

---

* В опубликованном нами ранее [5] первом варианте схемы принималось, что возникающие в ходе реакции относительно мало активные радикалы (CH_3O, CH_3CO) дают при взаимодействии с C_3H_8 только изо-C_3H_7, а более активные радикалы (CH_3, H, OH) — только н-C_3H_7. Последнее, естественно, вызывало возражение, поскольку активный радикал, способный оторвать атом H даже из группы CH_3 пропана, тем более сможет оторвать его из группы CH_2. В предлагаемом в настоящее время варианте схемы свободные радикалы способны отрывать атом H как от первичного, так и от вторичного атома С пропана.

бирадикала $CH_3-\ddot{C}H$, превращение которого в этилен потребовало бы предварительной миграции атома H из группы CH_3 в группу CH. Ясно, что образование этилена энергетически выгоднее для распада н-$\dot{C}_3H_7$, чем изо-$\dot{C}_3H_7$.

Образование пропилена, с первого взгляда, представляется энергетически более выгодным, когда оно происходит отщеплением атома водорода от н-$\dot{C}_3H_7$, а не от изо-$\dot{C}_3H_7$, так как энергия связи C — H у первичного атома углерода больше, чем у вторичного. Экспериментальных данных о значениях энергии связей C — H в средней метиленовой группе н-$\dot{C}_3H_7$ и в метильной группе изо-$\dot{C}_3H_7$, а также и об энергиях активации отрыва атома водорода из этих групп в этих радикалах не имеется. Есть только расчетные данные В. В. Воеводского [7], согласно которым реакция $\dot{C}_3H_7 \rightarrow \dot{H} + C_3H_6$ эндотермична на 40 ккал/моль в случае распада изо-$\dot{C}_3H_7$ и на 38 ккал/моль в случае распада н-$\dot{C}_3H_7$. Некоторые сведения о соотношении между истинной энергией активации и эндотермичностью этих процессов можно получить из работы Мельвилля и Робба [8], исследовавших константу скорости реакции присоединения атома водорода к пропилену с образованием пропильного радикала. Из их данных следует, что если принять стерический фактор этой реакции равным единице, то ее энергия активации окажется равной 5400 кал/моль. Таким образом истинная энергия активации распада пропильного радикала составляет $\sim 1/7$ от эндотермики этого процесса. Так как разность в эндотермике отрыва атома водорода от изо-$\dot{C}_3H_7$ и н-$\dot{C}_3H_7$ составляет ~ 2 ккал/моль, то можно оценить разность в соответствующих энергиях активации как $1/7$ от 2 ккал. Мы принимаем поэтому разность в энергии активации распада изо- и н-$\dot{C}_3H_7$ равной ~ 300 кал/моль. Возможно, однако, что и этот незначительный перевес вполне компенсируется тем, что образование пропилена из изо-$\dot{C}_3H_7$ происходит путем отрыва одного из шести атомов водорода (двух CH_3 групп), в то время как в случае н-$\dot{C}_3H_7$ таких атомов водорода только два (в средней CH_2 группе) *. Дальнейшая неопределенность вносится еще и тем, что при окислении пропана нормальные и изо-пропильные радикалы, помимо возможного распада с образованием пропилена, подвергаются еще и другим превращениям. Это означает, что количество пропилена, образующееся из н-$\dot{C}_3H_7$ и изо-$\dot{C}_3H_7$ в отдельности, зависит еще и от отношения скоростей всех реакций каждого из этих радикалов.

Как видно из схемы, мы приняли, что образование пропилена практически целиком происходит в результате распада изо-$\dot{C}_3H_7$. Это сделано на следующих основаниях. Согласно схеме этилен и формальдегид получаются из н-$\dot{C}_3H_7$ (из одного н-$\dot{C}_3H_7$ образуется либо одна молекула C_2H_4, либо после окисления три молекулы HCHO), а метиловый спирт и ацетальдегид из изо-$\dot{C}_3H_7$ (из одного изо-$\dot{C}_3H_7$ образуется в результате его окисления по одной молекуле CH_3OH и CH_3CHO). Предположим, что пропилен образуется целиком либо из н-$\dot{C}_3H_7$, либо из изо-$\dot{C}_3H_7$. Тогда отношение количеств н- и изо-$\dot{C}_3H_7$, истинно образованных (т. е. без учета их дальнейших превращений) к любому моменту реакции, будет равно в первом случае $a_1 = \frac{C_2H_4 + C_3H_6 + \frac{HCHO}{3}}{CH_3OH}$, а во втором случае $a_2 = \frac{C_2H_4 + \frac{HCHO}{3}}{C_3H_6 + CH_3OH}$. Так как в изученных условиях окисления пропана этилен, пропилен и метп-

* Интересно отметить, что в последнее время Стиси [9], изучая реакции радикала CH_3 с различными углеводородами, также нашел, что стерический фактор при отрыве атома водорода из метильной группы углеводорода в два раза больше, чем из метиленовой.

ловый спирт дальнейшему превращению не подвергаются, то их аналитически определенные количества совпадают с истинно образованными. Иначе обстоит дело с формальдегидом, который подвергается дальнейшему окислению. Из балансовых данных и схемы, имеется, однако, возможность рассчитать количество истинно образованного (т. е. без учета дальнейшего окисления) формальдегида. Способ такого подсчета описан ниже при подтверждении схемы вычислением по ней конечных продуктов реакции. Итак, пользуясь полученными экспериментальными данными и схемой, можно определить значения для a_1 и a_2 при разных температурах. Через a мы обозначили отношение количеств н-$\dot{C}_3H_7$ к изо-$\dot{C}_3H_7$, и, следовательно,

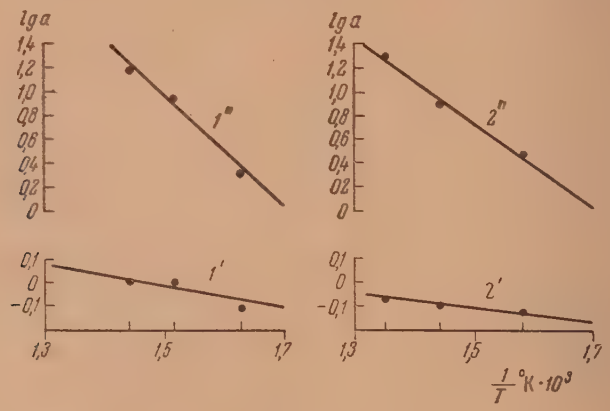


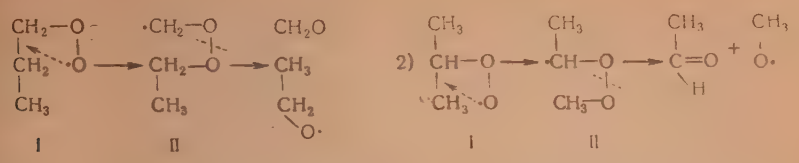
Рис. 1

зависимость $\lg a$ от обратной температуры дает возможность определить разность энергий активации процессов отрыва атома водорода из CH_3 и CH_2 групп в пропане, т. е. разность энергий активаций процессов, приводящих к образованию пропильных радикалов. Из литературных данных известно, что разность в энергиях связи C — H для первичного и вторичного атомов углерода в пропане составляет ~ 5 ккал/моль [10]. При учете правила Поляни [11] из этого следует, что разность в энергиях активации отрыва атома водорода от первичного и вторичного атомов углерода в пропане (обозначим их через E_1 и E_2, соответственно) должна быть порядка 1,5 ккал/моль. На рис. 1 приведены зависимости $\lg a_1$ и $\lg a_2$, вычисленных для конца реакции, от обратных температур для смесей $C_3H_8 + O_2$ (прямые *1'* и *1''*) и $2C_3H_8 + O_2$ (прямые *2'* и *2''*). Из наклона полученных прямых следует, что при принятии образования пропилена целиком из н-$\dot{C}_3H_7$ разность $E_1 - E_2 \approx 15-20$ ккал/моль, а целиком из изо-$\dot{C}_3H_7$, $E_1 - E_2 \approx 1{,}5-2$ ккал/моль. Отсюда ясно, что в изученных условиях окисления пропана практически весь пропилен образуется из изо-$\dot{C}_3H_7$.

В окислительном направлении реакции участвуют оба пропильных радикала. При этом окисление н-$\dot{C}_3H_7$ приводит к образованию формальдегида и воды (реакции, 5, 6, 7, 8 и 9), а в нижнетемпературной области — и к этиловому спирту (реакция 10), окисление же изо-$\dot{C}_3H_7$ приводит к образованию ацетальдегида и метилового спирта (реакции 11, 12 и 13). Это образование продуктов неполного окисления пропана протекает согласно схеме в две стадии: радикал $\dot{C}_3H_7$, присоединяя кислород, превращается в перекисный радикал $C_3H_7O\dot{O}$, распад же последнего (а в случае н-$C_3H_7O\dot{O}$ и дальнейшее его окисление) приводит к образованию альдегидов и спиртов.

Реакции присоединения кислорода к алкильным радикалам всегда считаются идущими с большой легкостью. Распад образующихся при этом

перекисных радикалов включает в себя стадию изомеризации, аналогичную той, которую [4] мы предположили для окисления пропилена:



В обоих случаях свободный электрон при атоме кислорода воздействует на ближайшую к нему связь С — С внутри радикала. В результате происходит изомеризация радикала из состояния (I) в (II), включающая разрыв С — С связи и образование С — О связи. Радикалы (II), повидимому, немедленно распадаются по связи О — О с образованием альдегидов и алкоксильных радикалов.

Основным дальнейшим превращением радикала $C_2H_5\dot{O}$ является окисление с получением двух молекул формальдегида и гидроксила, что возможно происходит через распад на HCHO и $\dot{C}H_3$ с дальнейшим окислением последнего в HCHO и OH. При низких температурах $C_2H_5\dot{O}$, кроме того, способен взаимодействием с пропаном давать этиловый спирт.

Разобранными элементарными процессами ограничиваются все превращения исходного углеводорода, приводящие к стабильным продуктам реакции (кроме CO и CO_2). Мы принимаем, что окисление альдегидов в конечные продукты (реакции 16 и 17) протекает по второму порядку в отношении альдегидов и первому — в отношении кислорода. Основания для этого получены из литературных данных [12, 13], а также и из того, что только при принятии такого порядка реакции обеспечивается вывод из схемы экспериментально найденного факта практического постоянства альдегидов, начиная с момента достижения их максимальных количеств.

Все элементарные процессы, входящие в предложенную схему окисления пропана, могут быть разбиты на следующие три группы: 1) распад алкильных, перекисных и алкоксильных радикалов, 2) образование перекисных радикалов окислением алкильных радикалов и 3) взаимодействие радикалов с молекулами, приводящее к реакции замещения.

Энергии активации последней группы реакций всегда принимаются равными 5—10 ккал/моль и, как все реакции замещения, имеют, повидимому, стерический фактор порядка 0,1—1,0. Следовательно, они вполне осуществимы в изученных нами температурных условиях окисления пропана.

Для бимолекулярных реакций окисления алкильных радикалов, как и для всех реакций соединения, стерический фактор принимается обычно равным 10^{-3} — 10^{-4}. Эти реакции, однако, протекают с очень незначительной энергией активации. Такое заключение можно сделать на основании экспериментально определенной энергии активации реакции $\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_3\dot{O}_2$, найденной равной ~2 ккал/моль [14]. Никаких данных о величине энергии активации окисления пропильных радикалов не имеется, но вряд ли она может быть заметно большей. Такая незначительная энергия активации этих реакций делает возможным их осуществление в изученных условиях окисления пропана (5 и 11 реакции схемы), несмотря на малые значения стерического фактора.

Из участвующих в окислении пропана алкоксильных радикалов (CH_3O и C_2H_5O) в схеме принят распад этоксильного радикала. Этот процесс протекает с энергией активации порядка 20 ккал/моль [15], значение предэкспонента, повидимому, обычное для мономолекулярных реакций (10^{13} — 10^{14} сек.$^{-1}$). Такой распад, следовательно, вполне осуществим при окислении пропана в температурных пределах 300—500°.

По вопросу о распаде перекисных радикалов никаких надежных экспериментальных данных в литературе не имеется. Как мы видим, в схеме принимается, что распад такого радикала происходит с предварительной его изомеризацией, происходящей путем воздействия свободным электроном на C — C связь в радикале. Н. Н. Семенов [16], рассматривая такой предложенный нами распад перекисного радикала с энергетической точки зрения, приходит к выводу, что лимитирующей стадией является изомеризация, энергия активации которой может иметь значение порядка 20 ккал/моль. Мономолекулярный распад с такой энергией активации возможен в наших условиях окисления пропана.

Менее ясен вопрос об образовании продуктов крекинга при распаде пропильных радикалов. Энергия активации распада н-$\dot{C}_3H_7$ на C_2H_4 и $\dot{C}H_3$ считалась, согласно данным Стиси [17], равной 19 ккал/моль. Н. Н. Семенов [16], однако, исходя из термохимических данных, показал, что эта реакция эндотермична на 25 ккал/моль, и что, следовательно, ее энергия активации не может быть меньше этой величины. Так как обратное присоединение $\dot{C}H_3$ к C_2H_4 требует преодоления лишь незначительного активационного барьера порядка 2—4 ккал/моль, то энергия активации распада н-$\dot{C}_3H_7$, вероятно, составляет 27—29 ккал/моль. Для реакции распада изо-$\dot{C}_3H_7$ на C_3H_6 и H энергия активации была определена Стиси [17] и оказалась равной (в полном согласии с термохимическими данными) 40 ккал/моль. При таких значительных энергиях активации ($\sim$30 и 40 ккал/моль) распад пропильных радикалов в изученных температурных условиях окисления пропана (300—465°) может происходить лишь с ничтожной скоростью. Это вполне подтверждается данными, полученными при изучении фотохимического сенсибилизированного ртутью распада пропана [17], при котором скорости распада н- и изо-$\dot{C}_3H_7$ оказались при 350—450° приблизительно на два порядка ниже найденных нами скоростей образования C_2H_4 и C_3H_6 при окислении пропана при тех же температурах.

Если, исходя из этого, принять, что продукты крекинга получаются не из пропильных радикалов, то в наших условиях другая возможность для их образования может возникнуть уже только на следующей стадии процесса, на стадии перекисных пропильных радикалов. При этом невозможно предположить, что бимолекулярная реакция перекисного радикала с O_2 или C_3H_8 может привести к возникновению C_3H_6 или C_2H_4. Действительно, реакция перекисного радикала с O_2 вообще маловероятна, реакция же его с C_3H_8 может привести либо к гидроперекиси пропила, либо (как это предполагает Гиншельвуд [18]) к диперекиси пропила. Образованию же C_3H_6 и C_2H_4 из гидро- и диперекисей пропила должен предшествовать распад последних по O — O связи, что осуществляется с энергией активации $\sim$40 ккал/моль. С такой энергией активации реакция в наших условиях будет осуществляться с ничтожной скоростью.

Из полученных нами экспериментальных данных следует также, что при окислении пропана образование продуктов крекинга не может происходить и путем мономолекулярного распада перекисных радикалов. Действительно, если принять такой распад, то перекисные радикалы теперь уже будут подвергаться дальнейшему превращению по двум мономолекулярным путям: на одном будет происходить образование продуктов крекинга, на втором — принятое в схеме образование продуктов окисления. Однако конкуренция двух мономолекулярных реакций одного и того же радикала никак не сможет привести к найденному экспериментальному факту резкого увеличения уже при небольшом повышении температуры крекингового направления реакции над окислительным [3]. Так, для смеси $C_3H_8 + O_2$ отношение количеств пропана, подвергающихся крекингу и окислению ($C_3H_{8\,крек}/C_3H_{8\,ок}$), равно при 342° — 0,67, при 387° — 1,5, при 420° — 2,45; для смеси $2C_3H_8 + O_2$ это отношение равно при 300° — 0,26, при 370° — 0,93, при 420° — 1,8 и при 465° — 2,4. Из зависимости

$\lg (C_3H_{8\,крек}/C_3H_{8\,ок})$ от $1/T$ можно определить разность энергий активаций двух предполагаемых путей распада перекисного радикала. Эта разность ΔE оказалась равной ~ 14 ккал/моль для смеси $C_3H_8 + O_2$ и ~ 13 ккал/моль для смеси $2C_3H_8 + O_2$. При такой разности в энергиях активации констатированное опытом увеличение с температурой отношения $C_3H_{8\,крек}/C_3H_{8\,ок}$ сможет осуществляться только при различии предэкспоненциальных факторов в выражениях для скоростей двух путей распада на множитель 10^5 для смеси $C_3H_8 + O_2$ и 10^4 для смеси $2C_3H_8 + O_2$. Такое различие в предэкспонентах двух мономолекулярных реакций одного и того же перекисного радикала представляется нам маловероятным*.

Таким образом возникновение продуктов крекинга не может происходить на стадии перекисных пропильных радикалов. Не может оно происходить и на более поздних стадиях процесса, так как углеродный скелет пропана к этому времени уже расщеплен, и, следовательно, исчезает возможность получения пропилена. В результате мы приходим к необходимости принять образование продуктов крекинга на стадии пропильных радикалов, дальнейшее превращение которых поэтому представляет собой конкуренцию мономолекулярного распада и бимолекулярного соединения с O_2.

Элементарный расчет показывает, что в случае такой конкуренции и принятия $E_{\dot{C}_3H_7+O_2} = 2$ ккал/моль и $f_{\dot{C}_3H_7+O_2} = 10^{-3}$, найденное экспериментом резкое возрастание с температурой отношения $C_3H_{8\,крек}/C_3H_{8\,ок}$ осуществляется при величине энергии активации распада $\dot{C}_3H_7$, равной $\sim$ ~ 26 ккал/моль.

Возникает, следовательно, противоречие между экспериментальными данными, полученными при окислении пропана и приводящими к тому, что в этом случае крекинг представляет собой распад радикалов $\dot{C}_3H_7$, идущий с энергией активации в 26 ккал/моль, и установленной при изучении крекинга чистого пропана величиной энергии активации распада $\dot{C}_3H_7$ в 30 и 40 ккал/моль. В результате механизм крекинга при окислении пропана (и, в особенности, образования C_3H_6) остается неясным. Можно высказать лишь некоторые, пока еще мало обоснованные, предположения по этому вопросу.

Только-что было показано, что найденный экспериментом рост крекинга над окислением может осуществляться при разности в энергиях активации двух путей превращения пропильных радикалов в 24 ккал/моль. Такое наложенное экспериментом ограничение было бы удовлетворено и в том случае, если бы энергия активации реакции $\dot{C}_3H_7 + O_2$ была бы равной не 2 ккал/моль (как мы предположили на основании данных о реакции $CH_3 + O_2$), а 16 ккал/моль, и распад $\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$ осуществлялся бы с энергией активации не 26, а 40 ккал/моль. Но для того чтобы при таких значениях энергий активаций крекинг и окисление протекали с измеримыми скоростями при изученных температурах окисления пропана, необходимо предположить, что концентрация пропильных радикалов должна быть порядка 1 мм.

Сделанные предположения нельзя, понятно, считать достаточно обоснованными, хотя можно отметить, что в работе Н. В. Фок и А. Б. Налбандяна [19] по фотохимическому окислению пропана величина энергии активации реакции $C_3H_7 + O_2$ найдена равной ~ 16 ккал/моль.

Произведем проверку схемы вычислением по ней конечных продуктов реакции.

---

* Более точным является определение разности энергий активаций крекингового и окислительного путей распада н- и изо-перекисных радикалов в отдельности. Особенно интересно рассмотреть с этой точки зрения распад изо-$C_3H_7O\dot{O}$, приводящий к образованию C_3H_6 (путь крекинга) и CH_3OH (путь окисления). Из зависимости $\lg (C_3H_6/CH_3OH)$ от $1/T$ разность энергий активации ΔE оказалась равной в среднем для обеих смесей ~ 17 ккал/моль. Отсюда отношение предэкспонентов равно $\sim 10^6$.

Согласно схеме, вода образуется в ходе реакции по двум путям. На первом из них — при окислении альдегидов — молекул воды образуется столько же, сколько и молекул $CO + CO_2$, на втором пути — при окислительном распаде радикала н-$C_3H_7\dot{O}O$ — образуются три молекулы формальдегида и один $\dot{O}H$, дающий в дальнейшем молекулу воды. Таким образом при температурах выше 300°, т. е. когда н-$C_3H_7\dot{O}O$ целиком подвергается окислительному распаду без образования этилового спирта (в последнем случае вода не образуется), количество молей воды, получающихся сверх количества молей $CO + CO_2$ и в дальнейшем называемых избыточной водой, должно быть втрое меньше количества молей истинно образовавшегося (т. е. без учета дальнейшего окисления) формальдегида. В случае образования наряду с формальдегидом еще и этилового спирта, количество молей избыточной воды должно быть втрое меньше уже не просто количества молей истинно образовавшегося формальдегида, а разности молярных количеств последнего и этилового спирта. Избыточная вода, т. е. разность $H_2O - (CO - CO_2)$, определяется экспериментально, количество же истинно образовавшегося формальдегида экспериментом определить невозможно. Его можно вычислить из предложенной схемы на основе следующего рассуждения.

Так как образующийся метиловый спирт не подвергается дальнейшему окислению [3], то аналитически определяемое количество молей его равно молярному количеству истинно образовавшегося ацетальдегида (по схеме распад каждого изо-$C_3H_7\dot{O}O$ приводит к образованию по одной молекуле метилового спирта и ацетальдегида). Разность между истинно образовавшимся и аналитически определенным ацетальдегидом представляет собой его количество, подвергшееся окислению. Вычитая из найденного анализом количества молей $CO + CO_2$ удвоенное количество молей окисленного ацетальдегида (каждая молекула ацетальдегида при окислении дает согласно схеме две молекулы CO), получаем количество молей $CO + CO_2$, образованное окислением формальдегида (каждая его молекула при окислении дает, согласно схеме, одну молекулу CO). Сложив количества окисленного и аналитически определенного формальдегида, находим его истинно образовавшееся количество.

Сравнение результатов такого расчета $^1/_3$ $HCHO_{ист}$ или $^1/_3$ ($HCHO_{ист}$ — C_2H_5OH) с экспериментально определенной разностью $H_2O - (CO + CO_2)$ для смесей $C_3H_8 + O_2$ и $2C_3H_8 + O_2$ приведено в табл. 1 и 2. Все аналитические данные, необходимые для расчета, взяты из статьи [3].

Таблица 1

Смесь $C_3H_8+O_2$; $T=350°$ С; $p_{нач}=282$ мм

Момент реакции по Δp в мм	10	17	22	30	40	60
$^1/_3$ $HCHO_{ист}$ в мм (вычисленное)	3,56	5,55	6,9	9,7	10,7	15,8
H_2O—($CO+CO_2$) в мм (из эксперимента)	3,4	5,2	6,9	8,9	11,3	16,7

Как ясно из табл. 1 и 2, получено хорошее совпадение вычисленных и экспериментально определенных данных. Это, несомненно, является значительным подтверждением всей схемы в целом.

Из предложенной цепной схемы окисления пропана можно также вывести найденный экспериментально факт установления постоянства количеств альдегидов, начиная с момента максимума скорости расхода C_3H_8 и O_2 в верхнетемпературной области [3] и с момента возникновения

третьего холодного пламени в холоднопламенной области [1]. Обозначим часть образующихся н-$\dot{C}_3H_7$ через α, тогда часть образующихся изо-$\dot{C}_3H_7$ будет $1-\alpha$. Пользуясь методом квазистационарных состояний, получаем для концентраций радикалов н-$C_3H_7O\dot{O}$ и изо-$C_3H_7O\dot{O}$ следующие выражения:

$$(\text{н-}C_3H_7O\dot{O}) = \frac{\alpha k_5 (O_2)\, k_0 (C_3H_8)(O_2) + k_{14}(CH_3CHO)(O_2)}{k_{18}(O_2)\, k_6},$$

$$(\text{изо-}C_3H_7O\dot{O}) = \frac{(1-\alpha)\, k_{11}(O_2)\, k_0 (C_3H_8)(O_2) + k_{14}(CH_3CHO)(O_2)}{k_{18}(O_2)\, k_{12}},$$

где k — константы соответствующих реакций. Изменение концентрации ацетальдегида равно

$$\frac{d(CH_3CHO)}{dt} = k_{12}(\text{изо-}C_3H_7O\dot{O}) + k_{15}(C_3H_8)(CH_3\dot{C}O) - k_{14}(CH_3CHO)(O_2) - 2k_{16}(CH_3CHO)^2(O_2).$$

Начиная с некоторого момента реакции, $d(CH_3CHO)/dt$ становится равным нулю. Подставляя тогда значение (изо-$C_3H_7O\dot{O}$) и пренебрегая скоростью зарождения по сравнению со скоростью разветвления, получаем

$$(CH_3CHO) = \frac{(1-\alpha)\, k_{11} k_{14}}{2k_{16} k_{18}},$$

т. е. концентрация ацетальдегида не должна меняться далее по ходу реакции.

Аналогичным образом определяем постоянную концентрацию формальдегида. В наших условиях она оказывается равной

$$(HCHO) = \frac{3\alpha k_5 k_{14}(CH_3CHO)}{2k_{17} k_{18}}.$$

Так как концентрация ацетальдегида, как было показано, сохраняется постоянной, то, следовательно, и концентрация формальдегида не будет меняться по ходу реакции.

Таблица 2

Смесь $2C_3H_8+O_2$; $p_{нач}$=300 мм

В конце реакции в мм	$T°$ C		
	285	300	370
$^1/_3$ $HCHO_{ист}$ (вычисленное)	—	—	20
$^1/_3$ ($HCHO_{ист}$ — C_2H_5OH) (вычисленное)	17,0	16,7	—
H_2O—($CO+CO_2$) (из эксперимента)	16,4	16	22

Выражение для скорости реакции окисления пропана, исходя из предложенной схемы (без учета образования этилового спирта, т. е. для верхнетемпературной области), имеет следующий вид:

$$-\frac{d(C_3H_8)}{dt} = \frac{k_0(C_3H_8) + k_{14}(CH_3CHO)}{k_{18}}\,[k_1 + k_3 + \alpha k_5(O_2) + (1-\alpha)\, k_{11}(O_2) + k_{18}(O_2)].$$

Примем

$$k_1 + k_3 = A;\ (k_1;\ k_3 \text{ — константы реакций крекинга}),$$
$$\alpha k_5 + (1-\alpha)\, k_{11} = B;\ (k_5;\ k_{11} \text{ — константы реакций окисления}),$$
$$k_{18} = C;\ (k_{18} \text{ — константа реакции обрыва}).$$

Тогда

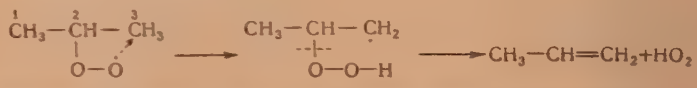
$$-\frac{d(C_3H_8)}{dt} = \frac{k_0(C_3H_8) + k_{14}(CH_3CHO)}{C}\,[A + B(O_2) + C(O_2)].$$

Таким образом в условиях верхнетемпературной области скорость реакции, в согласии с экспериментальными данными [3], зависит приблизительно в первой степени от концентраций (C_3H_8) и (O_2).

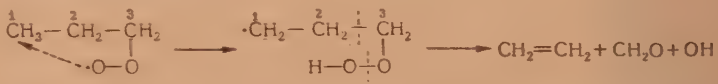
В последнее время Н. Н. Семенов [16, 20] подверг обсуждению предложенную нами схему окисления пропана и внес в нее некоторые поправки.

Им принимаются все основные пути превращения молекулы пропана, имеющиеся в схеме: 1) образование этилена и пропилена, исходя из н-$\dot{C}_3H_7$ и изо-$\dot{C}_3H_7$, соответственно; 2) образование спиртов и альдегидов путем распада (с предварительной стадией изомеризации) перекисных радикалов н-$C_3H_7\dot{O}_2$ и изо-$C_3H_7\dot{O}_2$ с получением из одной молекулы первого трех молекул формальдегида и одной воды, а из одной молекулы второго — по одной молекуле метилового спирта и ацетальдегида; 3) образование при дальнейшем окислении альдегидов равных молекулярных количеств CO и H_2O и, наконец, 4) практическое отсутствие в изученных условиях окисления пропана превращения перекисных радикалов в соответствующие перекиси. Высокая энергия активации принятого в схеме непосредственного распада пропильных радикалов (25—29 ккал/моль для распада н-$\dot{C}_3H_7$ и, в особенности, 40 ккал/моль для распада изо-$\dot{C}_3H_7$) заставила, однако, искать других энергетически более выгодных путей образования непредельных углеводородов. С этой целью Н. Н. Семенов предположил, что помимо имеющейся в схеме изомеризации перекисных радикалов н- и изо-$C_3H_7\dot{O}_2$, которая вызывается действием свободных электронов атомов кислорода на соседнюю C — C связь этого же радикала (в результате рвется подвергающаяся воздействию атакуемая связь C — C, образуется связь C — O и возникает радикал R — $\dot{O}$ — O — CH — R′, где R′ либо H, либо алкильный радикал), возможен еще и другой путь изомеризации, включающий в себя миграцию атома водорода от углеродного атома к кислородному. В этом случае свободный электрон атома кислорода разрывает ближайшую C — H связь внутри радикала с образованием связи O — H.

Для изо-$C_3H_7\dot{O}_2$ такой род изомеризации с последующим распадом изображается следующим образом:



Распад изомеризованного радикала приводит к образованию пропилена и HO_2. В случае н-$C_3H_7\dot{O}_2$ Н. Н. Семенов предполагает, что свободный электрон действует на связь $\overset{1}{C}$ — H, а не $\overset{2}{C}$ — H:



Вызвано это тем, что углеродный скелет пропана представляет собой ломаную линию $\overset{1}{C}\diagup\overset{2}{C}\diagdown\overset{3}{C}$, и именно $\overset{1}{C}$ — H связь ближе расположена к кислородному атому перекисной группировки при C*. В результате распада

* Подобная миграция H от $\overset{1}{C}$ а не от $\overset{2}{C}$, введена, повидимому, потому, что в этом случае при дальнейшем распаде так изомеризованного радикала н-$\dot{C}_3H_6OOH$ может быть получен этилен. Но тогда непонятно, почему Н. Н. Семеновым принимается имеющаяся в нашей схеме изомеризация н-$C_3H_7O\dot{O}$, при которой действие свободного электрона атома O направляется на связь $\overset{2}{C}$ — $\overset{3}{C}$. Те же структурно-геометрические соображения о строении молекулы C_3H_8, казалось, должны были бы привести к принятию действия свободного электрона на связь $\overset{1}{C}$ — $\overset{2}{C}$ с образованием радикала $\overset{1}{C}H_3$ — O — O — $\overset{3}{C}H_2$ — $\overset{2}{C}H_2$. Распад последнего дал бы CH_3O и бирадикал $\dot{C}H_2$ — CH_2 — $\dot{O}$, для которого естественней всего предположить изомеризацию в окись этилена. Таким образом такая изомеризация н-$C_3H_7O\dot{O}$ не привела бы к образованию HCHO.

образовавшегося изомеризованного радикала образуются этилен, формальдегид и OH.

Н. Н. Семенов считает, что подобная изомеризация с миграцией атома водорода происходит в обоих случаях (н- и изо-$C_3H_7\dot{O}_2$) с энергией активации порядка 20—25 ккал/моль, и что именно она, а не следующая стадия распада, лимитирует весь процесс образования непредельного углеводорода. Таким образом, если это значение энергии активации является верным, то замена непосредственного распада н- и изо-$\dot{C}_3H_7$ на распад изомеризованных по Н. Н. Семенову перекисных радикалов, очень незначительно сказавшись на процессе образования этилена, сильно облегчит возникновение пропилена.

Введение в предложенную нами схему окисления пропана такой изомеризации (с миграцией атома водорода) перекисных радикалов вынуждает ввести и некоторое дальнейшее изменение. Действительно, при распаде так изомеризованных перекисных радикалов образуются в случае н-$C_3H_7\dot{O}_2$ радикал OH, превращающийся далее в H_2O, а в случае изо-$C_3H_7\dot{O}_2$ — радикал $H\dot{O}_2$, для которого можно предположить только один путь дальнейшего превращения — через стадию H_2O_2 в H_2O и O_2. Таким образом сохранение для альдегидов только одного пути дальнейшего превращения — окисления,— при котором CO и H_2O получаются в равных количествах, приводит к следующему выражению для избыточной воды: $H_2O_{изб} = H_2O_{эксп} - (CO + CO_2)_{эксп} = C_2H_4 + C_3H_7 + {}^1/_3(HCHO_{ист} - C_2H_4)$. При подстановке наших экспериментальных данных (для смеси $C_3H_8 + O_2$ при 350° С и $p_{нач} = 282$ мм по всему ходу реакции, а для смеси $2C_3H_8 + O_2$ при 285,300 и 370° и $p_{нач} = 300$ мм в конце реакции [3]) оказывается, что $H_2O_{выч}$ значительно больше $H_2O_{эксп}$. Кроме того, если ограничиться только введением описанной выше изомеризации, то из схемы исчезают реакции образования водорода и метана. В силу этого Н. Н. Семенов вынужден был предположить, что образующиеся альдегиды подвергаются дальнейшему не только окислению, но и распаду, причем количество распавшегося ацетальдегида равно аналитически определенному метану ($CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$), а распавшегося формальдегида — аналитически определенному водороду ($HCHO \rightarrow H_2 + CO$). Подсчет (при помощи наших экспериментальных данных) по такой измененной схеме количества образующейся воды приводит уже к удовлетворительному совпадению H_2O вычисленной и H_2O экспериментальной.

Таким образом имеются две хотя и близкие, но все же отличные друг от друга схемы, обе выдержавшие проверку сравнением рассчитанных по ним и экспериментально определенных количеств конечного продукта. Возникает естественный вопрос, какая из них более достоверна.

Выше было показано, что экспериментально найденное резкое увеличение с температурой скорости крекинга по сравнению со скоростью окисления не может быть объяснено конкуренцией двух мономолекулярных путей распада одного и того же перекисного радикала. А так как именно это и является основным содержанием поправок, введенных Н. Н. Семеновым в нашу схему, то мы не можем принять их и считать, что они решают вопрос об окислительном крекинге. Несомненно, что механизм крекинга углеводорода, осуществляющегося в рамках окислительной реакции, отличен от механизма «чистого» крекинга. Но как ни заманчиво было бы свести это отличие к распаду не алкильного, а, как это предполагает Н. Н. Семенов, перекисного радикала, эксперимент не дает оснований для такого предположения и прямо противоречит ему.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что вырожденно-разветвленный характер окисления пропана обусловлен ацетальдегидом.

2. Предложена радикально-цепная схема окисления пропана.

3. Предложенная схема подтверждена сравнением вычисленных по ней и аналитически определенных конечных продуктов реакции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Репа и В. Я. Штерн, Журн. физ. химии, **28**, № 3, 1954.
2. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, Журн. физ. химии, **27**, 631, 1953.
3. Н. Я. Черняк, В. Л. Антоновский, А. Ф. Ревзин, В. Я. Штерн, Журн. физ. химии, **28**, № 2, 1954.
4. С. С. Поляк, Кандидатская диссертация, Москва, 1949.
5. Н. Я. Черняк и В. Я. Штерн, ДАН, **78**, 91, 1951.
6. M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75, 1950.
7. В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 455, 1951.
8. H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc., **A202**, 181, 1950.
9. A. F. Trotman — Dickenson, E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., 19, 329, 1951.
10. B. de B. Darwent, R. Roberts, Disc. Farad. Soc., 14, 55, 1953.
11 M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **34**, 11, 1938.
12. D. W. E. Axford, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A 192, 518, 1948
13. C. A. McDowell, I. H. Thomas, J. Chem. Soc., 2208, 1949.
14 F. B. Marcotte, W. A. Noyes, Disc. Farad. Soc. № 10, 236, 1951.
15. G. A. Gray, Journ. Chem. Soc., 3150, 1952.
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Из-во АН СССР, 1954.
17. S. Baywater, E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., **19**, 319, 1951.
18. C. F. Cullis, C. N. Hinshelwood, Disc. Farad. Soc., The labile molecule 2, 111, 117, 1947.
19. Н. В. Фок, Кандидатская диссертация, Москва, 1951.
20. Н. Н. Семенов, Успехи химии, **20**, 673, 1951.

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И СТРОЕНИЕ АТОМА

Э. С. Саркисов

По теории Борна [1] вычисление энергии решетки ионных кристаллов возможно на основе сопоставления электростатических сил притяжения положительных и отрицательных ионов и сил отталкивания, возникающих в результате взаимодействия их электронных оболочек. Энергия кристаллической решетки, вычисленная для граммолекулярного числа ионов, при учете потенциальной энергии всех ионов, образующих данный кристалл, выражается формулой:

$$U = a\frac{Ne^2\eta_1\eta_2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right). \qquad (1)$$

Эта формула обладает тем недостатком, что помимо необходимости рентгенографического определения расстояния r_0 между положительным и отрицательным ионами, требуется также знание структурного коэффициента a, вычисление которого из-за математической сложности возможно только для некоторых простых структур, и, наконец, коэффициента отталкивания n, определяемого обычно опытным значением коэффициента всестороннего сжатия и варьирующего в интервале от 5 до 12.

Эти недостатки не устранены и в уточненном уравнении Борна и Майера [2]; в новое уравнение были введены следующие поправки: изменение потенциала отталкивающих сил с расстоянием дано на основе квантовой механики в виде экспоненциального члена $be^{-\alpha r}$ (вместо b/r^n в старом уравнении), а также учтены ван-дер-ваальсовские силы взаимодействия между ионами и нулевая энергия кристалла.

В этом отношении полезным оказалось уравнение А. Ф. Капустинского [3], по которому расчет энергии решетки ионных соединений возможен без знания коэффициента Маделунга:

$$U = 256{,}1\,\frac{\Sigma n\eta_1\eta_2}{r_k + r_a}, \qquad (2)$$

где Σn — число ионов в молекуле, η_1 и η_2 — валентность катиона и аниона, r_k и r_a — радиусы соответствующих ионов по Гольдшмидту*.

Указанные выше уравнения получены на основе упрощенного ионного подхода к кристаллическим телам. Известно, что значительное большинство координационных кристаллов неорганических соединений далеко не являются типично ионным. Даже в кристаллах щелочно-галоидных соединений реальная связь лишь в основном ионная, т. е. близка предель-

---

* Для повышения точности расчета энергий решеток А. Ф. Капустинский [4] впоследствии видоизменил данное уравнение введением дополнительного разностного члена: $U = 287{,}2\sum n\frac{\eta_1\eta_2}{r_k + r_a}\left(1-\frac{0{,}34}{r_k + r_a}\right)$ Однако С. А. Барковым было показано [5], что усложнение первоначального уравнения А. Ф. Капустинского не приводит к повышению точности. Следует отметить также видоизменение уравнения (2) Б. В. Некрасовым [6], который предложил выражать энергию решетки на г-экв.: $U = 256{,}1\cdot(\eta_1 + \eta_2/r_k + r_a)$.

ному понятию ионной связи. Поэтому некритическое использование уравнения Борна, которое получено на основе учета электростатических сил, позволяет лишь грубо приближенно оценить энергию решетки большинства так называемых ионных кристаллов, представляющих фактически кристаллы соединений промежуточного типа.

Теория ионных кристаллов получила дальнейшее развитие в работах Иенсена [7] и Гомбаша [8], которые применили статистическую теорию атома к исследованию кристаллов некоторых щелочно-галоидных солей. Эти авторы энергию решетки как функцию межионного расстояния δ выражают следующей формулой:

$$U(\delta) = U_C(\delta) + U_S^{(1,2)}(\delta) + U_S^{(2,2)}(\delta), \tag{3}$$

где U_C — сумма кулоновских энергий взаимодействия точечных зарядов ионов, $U_S^{(1,2)}$ и $U_S^{(2,2)}$ — энергия, связанная с перекрытием электронных облаков соответственно для соседних разноименных ионов и для соседних отрицательных ионов, между которыми находится положительный ион.

Несмотря на то что Иенсену удалось, используя формулу (3), вычислить энергии решеток только для галоидных соединений цезия, выражение (3) не получило широкого распространения, так как точность расчетов по уравнению Борна значительно превосходит чисто теоретические расчеты Иенсена.

Нельзя считать удачной попытку К. Б. Яцимирского [9] вычислить энергии решеток для солей типа MX_2, химическая связь в которых промежуточная, на основе неверного предположения о резонансе между ковалентной и ионной структурами.

То обстоятельство, что в так называемых ионных кристаллах в большинстве существует непрерывный переход от ионных связей к ковалентным, а для определения степени полярности этих связей обычно не существует приемлемого критерия, позволяет нам рассматривать химическую связь в кристаллах неорганических соединений без учета полярности, т. е. без суждения о том, полярна ли преимущественно данная связь, или неполярна. При такой постановке вопроса мы считаем наиболее целесообразным применить к вычислению энергии решеток указанных выше соединений представления об электронном газе.

В таком случае любой кристалл неорганических соединений необходимо рассматривать как совокупность остовов взаимодействующих разноименных атомов, химическая связь между которыми осуществляется электронным облаком, образованным за счет обобществления валентных электронов металлических атомов (катионов) и эквивалентного числа периферических электронов металлоидов (анионов). По идее использованного нами метода химические связи в кристаллической решетке даже простых солей (таких, как NaCl) трактуются как очень полярные ковалентные связи*. Если в типично гомеополярных кристаллах максимальная плотность электронного облака связи расположена по середине между соседними ядрами, то в типично ионных кристаллах она предельно смещена к металлоиду. Однако и в условиях такого предельного смещения электронное облако не должно принадлежать исключительно металлоиду, поэтому движение его необходимо рассматривать также в поле двух положительно заряженных остовов взаимодействующих атомов**.

---

* Так, например, нами принимается, что в хлориде натрия NaCl, который является наиболее типичным ионным кристаллом, электронное облако связи между остовами атомов натрия и хлора состоит из двух электронов за счет одного валентного электрона натрия и одного периферического $3p$-электрона хлора.

** В этой связи интересно отметить указание Эвинга и Зейтца [10] о том, что в кристаллах электроны значительно смещены от отрицательного к положительному иону.

На основании этих представлений о природе химической связи в кристаллах неорганических соединений рассмотрим вывод общего уравнения для вычисления энергии решетки. Недавно нами успешно было использовано представление об электронном газе для вычисления длины связи между двумя данными атомами в молекулах различных органических соединений [11]. Наше уравнение имело следующий вид:

$$r_0 = c\,\frac{F_1^{1/3} + F_2^{1/3} + F_f^{1/3}}{(f_1 + f_2)^{1/3}}, \qquad (4)$$

где $c \approx a_0 = \frac{h^2}{4\,\pi^2 e^2 m}$; $(f_1 + f_2)$ — сумма валентных электронов двух взаимодействующих атомов, F_1 и F_2 — эффекты отталкивания между валентными электронами и электронами остовов атомов соответствующих компонентов данной химической связи. Слагаемое F_f — эффект отталкивания между самими валентными электронами, участвующими в образовании данной связи.

Уравнение (4) позволило рассчитать межатомные расстояния большого числа связей органических молекул с точностью, весьма близкой к точности опытных определений*. Для вывода этого уравнения оказались полезными результаты предпринятого нами ранее исследования [13] в области расчетов межатомных расстояний элементов и их соединений в металлических кристаллах.

Для вывода уравнения, позволяющего вычислить энергию решетки неорганических соединений, в первую очередь, мы остановимся на галоидных солях щелочных металлов M^+X^-, состоящих из одновалентных атомов.

Исходя из представлений об электронном газе, полная энергия взаимодействия пары атомов **, расположенных на расстоянии r, дается уравнением:

$$u = u_{\text{пот}} + u_{\text{кин}} = -\gamma_1 \frac{f^2 e^2}{r} + \gamma_2 \frac{f^{5/3}}{r^2}. \qquad (5)$$

Приняв, что расстояние r между соседними атомами будет равновесным в условиях минимума энергии, получаем

$$r_0 = \frac{c_0}{f^{1/3}}. \qquad (6)$$

Если мы теперь подставим в уравнение (5) значение r по формуле (6), то получим

$$u = -cf^{7/3}, \qquad (7)$$

где $f = f_M + f_X$, или для одной граммолекулы

$$U = -Nc(f_M + f_X)^{7/3}, \qquad (8)$$

где N — число пар атомов в граммолекуле.

---

* После появления нашей статьи [11], в которой, повидимому, впервые была показана целесообразность использования представления об электронном газе для вычисления межатомных расстояний в молекулах органических соединений, Х. С. Багдасарьян [12] сделал попытку применить аналогичную трактовку к органическим молекулам с сопряженными связями.

** Мы исходим из предположения, что в кристаллической структуре энергия пары атомов условно является идентичной энергии изолированной пары атомов в свободном пространстве, т. е. она практически не зависит от особенностей рассматриваемой структуры.

Подобно тому как при получении выражения (4) [11], мы введем в уравнение (8) величины F_M, F_X и F_f для учета энергии отталкивания между валентными электронами и электронами остовов атомов, а также между валентными электронами

$$U = -Nc' \frac{(f_M + f_X)^{7/2}}{F_M^{1/2} + F_X^{1/2} + F_f^{1/2}}. \tag{9}$$

Переходя от решеток простейших соединений (M^+X^-) к решеткам более сложных соединений ($M^{++}X^{--}$, $M_2^+X^{--}$, $M^{++}X_2^-$, $M^{++++}X_2^{--}$, $M_2^{+++}X_3^{--}$, $M^{+++}X_3^-$, $M^{++++}X_4^-$ и др.), вместо выражения (9) получается уравнение

$$U = k \frac{m^3}{m_M m_X} \frac{(a_M f_M + a_X f_X)^{7/2}}{(a_M F_M^{1/2} + a_X F_X^{1/2} + F_f^{1/2})}, \tag{10}$$

где f_M и f_X — числа валентных электронов соответствующих компонентов соединения, участвующих в образовании электронного облака, a_M и a_X — атомные доли соответствующих компонентов соединения (для всех соединений $a_M f_M = a_X f_X$), m_M и m_X — число атомов в молекуле соответствующих компонентов соединения, $m = (m_M + m_X)$ — число всех атомов в молекуле.

То обстоятельство, что число связей в молекулах исследуемых нами соединений определяется произведением числа атомов соответствующих компонентов ($m_M m_X$)*, позволяет отношение $m^3 / m_M m_X$ рассматривать как величину, определенным образом характеризующую число атомов, приходящееся на единицу химической связи.

Для величин F_M и F_X применяется выражение (см. [11]):

$$\left.\begin{aligned} F_M &= (Z_M - f_M)^{2/3} - z_M^{2/3}, \\ F_X &= (Z_X - f_X)^{2/3} - z_X^{2/3}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

В этом выражении разность $(Z - f)$ определяет число электронов остова атома, так как Z — общее число электронов в атоме или число Менделеева, а f — число валентных электронов, участвующих во всех связях данного соединения.

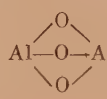
В (11) $z^{2/3}$ выражает увеличение прочности связи электронов незаполненной внешней оболочки остова, вызванное избыточным положительным зарядом остова. Следовательно, при наличии незаполненной внешней оболочки остова атома имеет место понижение эффекта отталкивания на величину $z^{2/3}$.

Для всех атомов, остовы которых имеют заполненные внешние оболочки из 8 и 18 электронов, $z = 0$ и тогда

$$F = (Z - f)^{2/3}.$$

---

* По этому правилу для полуторных окислов (M_2O_3) число связей нами принимается равным шести. Это согласуется с особенностями пространственного расположения атомов соединений Al_2O_3, Cr_2O_3 и др. в кристаллах. Известно, что в решетках полуторных окислов имеются группы из трех атомов кислорода, к которым с двух сторон прилегают два атома металла. Например, в решетке Al_2O_3 (корунд) такая квазимолекула с нормальными валентностями атомов имеет следующую структуру



[14].

Если же остовы атомов имеют незаполненную внешнюю оболочку состоящую из s-, p- или d-электронов,

$$z = \sum (s + p + d). \tag{12}$$

Так, например, для остова фтора $z = 6(2s^2, 2p^4)$, для остова кислорода $z = 4(2s^2, 2p^2)$, для трехвалентного остова азота $z = 2(2s^2)$ и т. д.

На основании большого числа экспериментальных данных нами было установлено, что эффект отталкивания между самими валентными электронами F_f находится в функциональной зависимости от кратности химической связи σ, структуры и главного квантового числа n внешней оболочки электронов в атоме металлов, находящихся в кристаллах их соединений:

для остовов атомов металлов, имеющих при $Z - (f + z)$ конфигурацию внешней оболочки из 8 электронов,

$$F_f = \sqrt[3]{(a_M f_M + a_X f_X)^{n/\sigma}}; \tag{13}$$

для остовов атомов металлов, имеющих при $Z - (f + z)$ конфигурацию внешней оболочки из 18-электронов,

$$F_f = (a_M f_M + a_X f_X)^{n/\sigma}. \tag{14}$$

То положение, что главное квантовое число атома углерода $n = 2$, а четырехвалентный остов его имеет электронную оболочку благородного газа, позволило, в предыдущей работе [11] при вычислении межатомных расстояний разнообразных связей соединения углерода, удовлетворительно определить эффект отталкивания между валентными электронами выражением $F_f = \sqrt[3]{(f_1 + f_2)^2}$ (ср. с ф-лой (13)). Как видно из этого выражения, F_f не зависит от кратности связи (σ). Очевидно, что изменение F_f от значения σ при расчете энергии решеток связано с асимметрией электронных облаков в связях кристаллов неорганических соединений. Известно, что электронное облако в рассмотренных нами связях (с кратностью > 1) молекул гомеополярных соединений углерода, практически расположено симметрично между соседними ядрами.

Значение кратности связи (σ), например, для соединений типа M^+X^-; $M_2^+X^{--}$; $M^{++}X_2^-$; $M^{+++}X_3^-$ равно 1; а для соединений типа $M^{++}X^{--}$; $M^{++++}X_2^{--}$ равно 2.

Естественно, что и коэффициент пропорциональности k в уравнении (10) должен зависеть от электронной конфигурации внешней оболочки остова атомов металлов. Нами было найдено, что для соединений металлов, остовы атомов которых имеют при $Z_M - (f_M + z_M)$ конфигурацию внешней оболочки из 8 электронов, $k = 57{,}6$ (см. табл. 1). Это числовое значение констаты k получили по величине арифметически средней из значений k, вычисленных для всех галоидных солей щелочных металлов.

Для соединений металлов, остовы атомов которых обладают при $Z_M - (f_M + z_M)$ конфигурацией внешней оболочки из 18 электронов, оказалось, что константа $k = 76{,}5$. Это значение является арифметически средней величиной из значений k, вычисленных для всех соединений металлов Zn и Cd, приводимых в табл. 2.

Определяя величины F_M, F_X, F_f по выражениям (11), (12), (13) и (14) и пользуясь вышеприведенными значениями коэффициента k по уравнению (10), нами вычислены энергии кристаллических решеток большого числа неорганических соединений.

В табл. 1 и 2 энергии решеток фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, окислов, сульфидов и селенидов сопоставляются с величинами, получен-

Таблица 1

Энергии решеток (ккал)
$k = 57,6$

Соедин.	z_M	n	σ	$U_{эксп.}$	$U_{выч.}$	Δ%	Δ% по Борну	Δ% по Капустинскому
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Фториды $[z_F = 6(2s^2,\ 2p^4)]$							
LiF	0	2	1	240,1	227,4	—5	0	+1
NaF	0	3	1	215,0	202,3	—6	—	+3
KF	0	4	1	190,4	192,5	+1	0	+1
RbF	0	5	1	181,2	180,5	0	—	0
CsF	0	6	1	172,8	173,4	0	—	0
MgF_2	0	3	1	688,8	676,8	—2	+1	+5
CaF_2	0	4	1	617,2	644,3	+4	0	+4
SrF_2	0	5	1	580,2	607,6	+5	+1	+2
BaF_2	0	6	1	547,1	582,5	+6	+2	+2
AlF_3	0	3	1	1440	1421,1	—1	—	+11
SiF_4	0	3	1	2550	2435,5	—4	—	—
MnF_2	5 ($3d^5$)	4	1	645	660,4	+2	+2	+6
FeF_2	6 ($3d^6$)	4	1	676,5	661,9	—2	—3	+5
CoF_2	7 ($3d^7$)	4	1	728,3	663,3	—9	—	—2
NiF_2	8 ($3d^8$)	4	1	733,5	664,6	—9	—5	—1
CuF_2	9 ($3d^9$)	4	1	692,9	665,8	—4	—1	+3
	Хлориды $[z_{Cl} = 6(3s^2,\ 3p^4)]$							
LiCl	0	2	1	193,3	199,6	+3	—1	+2
NaCl	0	3	1	180,4	180,1	0	—1	+2
KCl	0	4	1	164,4	172,2	+5	—1	—1
RbCl	0	5	1	158,9	162,6	+2	0	—2
CsCl	0	6	1	148,9	156,8	+5	—	0
MgCl	0	3	1	603,8	579,9	—4	—	—2
$CaCl_2$	0	4	1	545,5	555,9	+2	—	—2
$SrCl_2$	0	5	1	494,0	528,4	+7	0	+1
$BaCl_2$	0	6	1	478,3	509,3	+6	—	—1
$AlCl_3$	0	3	1	1280	1194,6	—7	—	0
$MnCl_2$	5 ($3d^5$)	4	1	591,5	567,8	—4	0	—5
$FeCl_2$	6 ($3d^6$)	4	1	610,4	569,0	—7	—	—5
$CoCl_2$	7 ($3d^7$)	4	1	626,5	570,0	—9	—	—8
$NiCl_2$	8 ($3d^8$)	4	1	629	571,0	—9	—	—6
	Бромиды $[z_{Br} = 6(4s^2,\ 4p^4)]$							
LiBr	0	2	1	183,1	180,8	—1	0	+2
NaBr	0	3	1	171,7	164,6	—4	0	+1
KBr	0	4	1	157,8	158,0	0	0	—1
RbBr	0	5	1	152,5	149,9	—2	—1	—3
CsBr	0	6	1	143,5	145,0	+1	—	—1
$MgBr_2$	0	3	1	566,1	516,8	—9	—	—1
$CaBr_2$	0	4	1	501,9	497,6	—1	—	+1
$SrBr_2$	0	5	1	474,0	475,5	0	—	0
$BaBr_2$	0	6	1	458,7	460,0	+1	—	—1
	Иодиды $[z_J = 6(5s^2,\ 5p^4)]$							
LiJ	0	2	1	170,7	171,8	+1	—	+1
NaJ	0	3	1	160,8	157,1	—2	—2	0
KJ	0	4	1	149,0	151,1	+1	0	—3
RbJ	0	5	1	144,2	143,7	0	—1	—4
CsJ	0	6	1	136,1	139,1	+2	—	—2
MgJ_2	0	3	1	553,0	487,4	—12	—	—7

Таблица 1 (продолжение)

Соедин.	z_M	n	σ	$U_{эксп.}$	$U_{выч.}$	Δ%	Δ% по Борну	Δ% по Капустинскому
1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaJ_2	0	4	1	495,5	470,3	—5	—	—5
SrJ_2	0	5	1	451,9	450,5	0	—	—2
BaJ_2	0	6	1	443,9	436,6	—2	—	—4
	Окислы [$z_O=4(2s^2, 2p^2)$]							
Li_2O	0	2	1	693,0	707,4	+2	0	+5
Na_2O	0	3	1	615,7	603,8	—2	—	+8
K_2O	0	4	1	556,5	561,3	+1	—	+4
Rb_2O	0	5	1	547,5	514,2	—6	—	—2
Cs_2O	0	6	1	535,3	485,1	—9	—	—7
BeO	0	2	2	1080	1093,4	+1	—	—
MgO	0	3	2	940,1	960,7	+2	—	+4
CaO	0	4	2	852,9	900,9	+6	—	+1
SrO	0	5	2	790,9	834,9	+5	—	0
BaO	0	6	2	747,0	791,5	+6	—	0
B_2O_3	0	2	1	4360	4142,6	—5	—	—
Al_2O_3	0	3	1	3618	3616,4	0	+3	+12
Cr_2O_3	3 ($3d^3$)	4	1	3627	3385,2	—7	+1	+7
MnO	5 ($3d^5$)	4	2	959	932,1	—3	—5	—4
FeO	6 ($3d^6$)	4	2	964	935,1	—3	—2	—1
CoO	7 ($3d^7$)	4	2	964	938,0	—3	—1	—1
NiO	8 ($3d^8$)	4	2	966	940,5	—3	0	+1
CuO	9 ($3d^9$)	4	2	925	942,8	+2	—	+3
SiO_2	0	3	2	3097	3266,0	+5	—	+16
TiO_2	0	4	2	2943	3077,9	+4	—	+6
MnO_2	3 ($3d^3$)	4	2	3121	3150,6	+1	—	+12
MoO_2	2 ($4d^2$)	5	2	2953	2906,1	—2	—	+4
	Сульфиды [$z_S=4(3s^2, 3p^2)$]							
Li_2S	0	2	1	615,7	650,5	+5	—	—1
Na_2S	0	3	1	524	561,8	+7	—2	+8
K_2S	0	4	1	475,8	524,8	+10	—	+5
Rb_2S	0	5	1	464,7	483,5	+4	—	+2
MgS	0	3	2	778,3	860,3	+10	—	+5
CaS	0	4	2	721,8	815,4	+13	—	+1
SrS	0	5	2	687,4	757,9	+10	—	—1
BaS	0	6	2	655,9	722,1	+10	—	—2
MnS	5 ($3d^5$)	4	2	841	837,3	0	—7	—8
FeS	6 ($3d^6$)	4	2	840	839,7	0	—	—5
	Селениды [$z_{Se}=4(4s, 4p^2)$]							
CaSe	0	4	2	698,8	749,5	+7	—	—
SrSe	0	5	2	667,1	703,2	+5	—	—
BaSe	0	6	2	637,1	672,2	+5	—	—

ными из кругового процесса. Эти экспериментальные данные об энергиях решеток взяты, главным образом, из работы Шермана [15] и, частично, из статьи А. Ф. Капустинского и Б. К. Веселовского [16].

Столбец 7 этих таблиц содержит расхождения энергий решеток, рассчитанных с экспериментальными, выраженные в процентах. Столбцы 8 и 9 заключают те же величины: столбец 8 — подсчитанные по Борну, столбец 9 — по А. Ф. Капустинскому.

Таблица 2

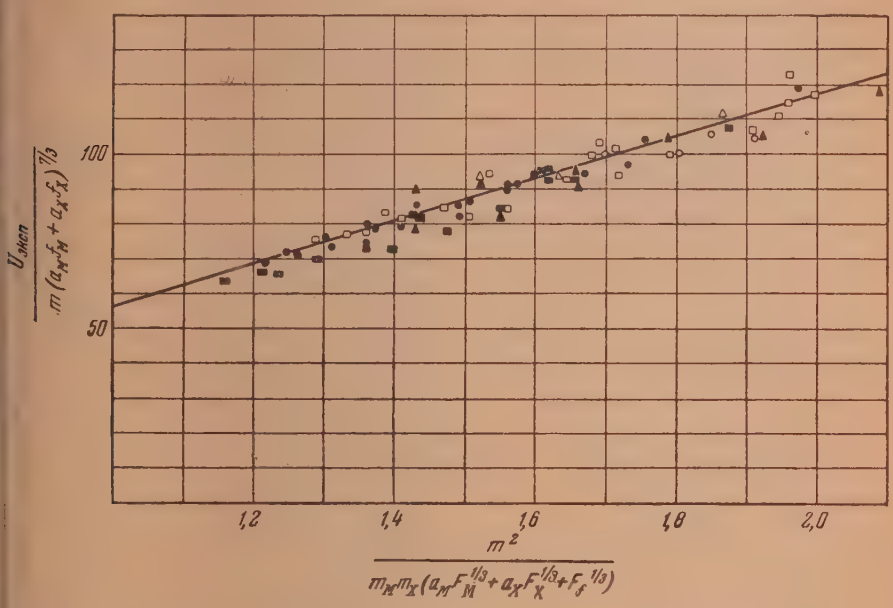
Энергии решеток (ккал)
$k = 76,5$

Соедин.	$z_м$	n	σ	$U_{эксп.}$	$U_{выч.}$	$\Delta\%$	$\Delta\%$ по Борну	$\Delta\%$ по Капустинскому
1	2	3	4	5	6	7	8	9
				Фториды				
AgF	0	5	1	223,0	234,1	+5	—	—7*
ZnF_2	0	4	1	672,1	732,7	+9	—	—6
CdF_2	0	5	1	661,9	676,4	+2	—5	—2
PbF_2	2 ($6s^2$)	6	1	589,7	626,4	+6	—2	—1
				Хлориды				
CuCl	0	4	1	228,1	220,7	—3	—	—19*
AgCl	0	5	1	207,3	211,3	+4	—	—16*
TlCl	2 ($6s^2$)	6	1	170,9	203,3	+19	—	—9*
$ZnCl_2$	0	4	1	629,6	644,9	+2	—	—8
$CdCl_2$	0	5	1	587,6	600,9	+2	—	—3
$PbCl_2$	2 ($6s^2$)	6	1	521,3	561,1	+8	+2	—6
				Бромиды				
CuBr	0	4	1	223,6	203,1	—9	—	—33*
AgBr	0	5	1	204,3	195,1	—4	—	—19*
TlBr	2 ($6s^2$)	6	1	166,6	188,3	+13	—	—11*
$ZnBr_2$	0	4	1	620**	585,0	—6	—	—11*
$CdBr_2$	0	5	1	578**	548,6	—5	—	—11*
$PbBr_2$	2 ($6s^2$)	6	1	510**	515,2	+1	—	—8*
				Иодиды				
CuJ	0	4	1	221,2	194,5	—12	—	—27*
AgJ	0	5	1	201,9	187,2	—7	—	—24*
TlJ	2 ($6s^2$)	6	1	162,1	180,9	+12	—	—14*
ZnJ_2	0	4	1	604**	556,4	—8	—	—16*
CdJ_2	0	5	1	563,1	523,4	—7	—15	—15
PbJ_2	2 ($6s^2$)	6	1	497,1	492,9	—1	—8	—12
				Окислы				
Cu_2O	0	4	1	786	636,9	—19	—18	—14*
Ag_2O	0	5	1	715	580,1	—19	—18	—12*
ZnO	0	4	2	970	996,0	+3	+1	—2
CdO	0	5	2	911	903,6	—1	—5	—4
SnO_2	0	5	2	2813	2783	—1	—3	+6
PbO_2	0	6	2	2832	2448,8	—13	—7	0
				Сульфиды				
Cu_2S	0	4	1	683	601,2	—12	—	—17*
ZnS	0	4	2	852	912,8	+7	—4	—6
CdS	0	5	2	802	834,6	+4	—4	—8
PbS	2 ($6s^2$)	6	2	732	765,7	+5	—4	—9
				Селениды				
Cu_2Se	0	4	1	678	574,1	—15	—	—21*
ZnSe	0	4	2	845	852,7	+1	—	—11*
CdSe	0	5	2	791	784,0	—1	—	—12*
PbSe	2 ($6s^2$)	6	2	727	722,9	—1	—	—13*

Примечание. $\Delta\%$, по Капустинскому, обозначенные одной звездочкой, рассчитаны нами при помощи уравнения (2); $U_{эксп.}$, обозначенные двумя звездочками взяты из статьи К. Б. Яцимирского [9].

Сопоставляя эти данные, мы приходим к выводу, что точность расчета по нашему уравнению в большинстве случаев отвечает точности расчета по формулам Борна и А. Ф. Капустинского.

Из данных табл. 1 видно, что энергии решеток для соединений двухвалентной меди (CuF_2, CuO) в отличие от всех соединений металлов, имеющих остовы атомов с законченной внешней оболочкой из 18 электронов, рассчитаны по константе $k = 57{,}6$ (см. табл. 1), подобно соединениям металлов, остовы атомов которых обладают внешней оболочкой из 8 электронов. Это вызвано тем обстоятельством, что остов атома двухвалентной меди при $Z-(f+z)$ имеет внешнюю законченную оболочку не из 18, а из 8 электронов.



● — M^+X^- (X = F, Cl, Br, J); □ — $M^{++}X_2^-$ (X = F, Cl, Br, J); ■ — $M^{++}X^{--}$ (X = O, S, Se); △ — $M_2^{+++}X_3^{--}$ (X = O); ○ — $M^{++++}X_2^{--}$ (X = O); ▲ — $M_2^+X^{--}$ (X = O, S)

Как видно из табл. 2, наше уравнение позволило вычислить энергии решеток с вполне удовлетворительной точностью для большинства соединений металлов, остовы которых имеют внешнюю оболочку из 18 электронов. Пользуясь уравнением (10), нами были вычислены также энергии решеток соединений одновалентных ионов меди, серебра и таллия (см. табл. 2). Однако для этих соединений далеко не всегда имеет место удовлетворительное совпадение между вычисленными и экспериментальными величинами. Заметим, что попытки вычислить энергии решеток подобных соединений металлов (с оболочкой из 18 электронов) по формулам Борна и А. Ф. Капустинского во многих случаях потерпели неудачу [16].

Для того чтобы оценить, насколько удовлетворительны данные, рассчитанные по уравнению (10), мы выразим графически величину

$$U_{эксп}/m(a_M f_M + a_X f_X)^{2/3}$$

как функцию

$$m^2 / m_M m_X (a_M F_M^{1/3} + a_X F_X^{1/3} + F_f^{1/3})$$

для соединений, приведенных в табл. 1.

Как видно из рис. 1, точки для значительного большинства соединений лежат на прямой линии; следовательно, по нашему уравнению можно вести удовлетворительные расчеты энергии решетки.

В нашу формулу не входят величины, которые нужно как-то определить: структурный коэффициент Маделунга, межионное расстояние и, наконец, показатель отталкивания, определяемый обычно опытным значением коэффициента всестороннего сжатия; для расчета энергии решетки соединения требуется только знание электронного строения атомов его образующих.

Выводы

1. Отмечено распространенное в литературе некритическое использование уравнения Борна для расчета энергии решеток ионных кристаллов, в большинстве которых существует непрерывный переход от ионных связей к ковалентным.

2. Сделана попытка развить представления об электронном газе применительно к кристаллам неорганических соединений с любой степенью полярности соответствующих связей.

3. На основании указанных представлений получено уравнение для вычисления энергии кристаллической решетки, выражающее зависимость ее исключительно от электронного строения атомов, образующих решетку.

4. Наше уравнение позволило рассчитать энергии решеток большого числа соединений, причем результаты подсчетов вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями, полученными при помощи кругового процесса.

Поступила
13.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born u. A. Lande, Verhandl. Deut. phys. Ges., **20**, 202, 1198; M. Born Verhandl. Deut. phys. Ges., **21**, 13, 1919; Zs. f. Phys., **7**, 124, 1921.
2. M. Born u. J. Mayer, Zs. f. Phys., **75**, I, 1932.
3. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, **5**, 59, 1934.
4. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, **13**, 497, 1943.
5. С. А. Барков, Журн. общ. химии, **19**, 991, 1949.
6. Б. В. Некрасов, Журн. общ. химии, **10**, 1393, 1940.
7. H. Jensen, Zs. f. Phys., **77**, 722, 1932.
8. П. Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применения, ИИЛ, Москва 1951, стр. 287; см. также P. Gombas, Mat. ès Fiz. Lapok, Budapest, **41**, 55, 1934 Th. Neugebauer, P. Gombas, Zs. f. Phys., **89**, 480, 1934; P. Gombas Zs. f. Phys., **92**, 796, 1934.
9. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 590, 1948.
10. D. H. Ewing a. F. Seitz, Phys. Rev., **50**, 760, 1936.
11. Э. С. Саркисов, Журн. физ. химии, **25**, 624, 1951.
12. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **26**, 1053, 1952.
13. Э. С. Саркисов, ДАН, 55, 737, 1947; **58**, 1645, 1947; **60**, 371, 1948; **62**, 231, 1948; Журн. физ. химии, **24**, 487, 1950.
14. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул Госхимиздат, 1946, стр. 396.
15. J. Sherman, Chem. Rev., **11**, 93, 1932.
16. А. Ф. Капустинский и Б. К. Веселовский, Журн. физ. химии **5**, 64, 1934.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОГО СТРОЕНИЯ «ФАРФОРОВЫХ» СТЕКОЛ ПО ИХ СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

А. И. Августиник, О. Н. Сеткина и Е. Н. Федорова

В настоящей работе излагаются результаты исследования в области изучения взаимосвязи между тонким строением стекловатой части (стеклофазы) электротехнического фарфора и ее механической прочностью — твердостью.

Как известно, технический фарфор представляет собою многофазную систему, содержащую стекла ~ 50 — 60% по объему, ~ 40 — 30% реликтов исходных минералов и ~ 3 — 5% новообразований в виде муллита. Как видим, главной составной частью фарфорового черепка является стекло. Можно предположить, что ряд эксплуатационных свойств фарфора, в том числе механическая прочность, зависит от состава и от тонкого строения стекловатой части фарфора.

В связи с этим представляло большой научный и практический интерес подвергнуть изучению методом инфракрасных спектров стекловатую часть фарфора и попытаться связать ее тонкое строение с механической прочностью. Эту прочность мы приняли в виде микротвердости, которую определяли микротвердомером ПМТ-3, как внешней оплавленной поверхности стекла, так и сошлифованной и заполированной на кроксе.

Производилось по 20 измерений для каждого образца стекла.

Состав исследованных стекол был взят в двух сериях.

Первая серия стекол была построена путем трехкратного сплавления в печи 50% полевого шпата и 50% кварцевого песка с рядом нижеуказанных добавок. Это стекло назовем кислым.

Вторая серия стекол была изготовлена сплавлением 90% полевого шпата и 10% каолина с теми же добавками. Это стекло назовем основным. Исходные материалы были взяты в очень тонко растертом состоянии (остаток на сите в 10 000 отв./см² составлял 1,6%). Данные химического анализа примененного сырья приведены в табл. 1. Принятые композиции приведены в табл. 2.

По своему химическому составу твердый фарфор близок к составу некоторых алюмосиликатов, о спектрах которых имеются литературные сведения [1—5].

Таблица 1

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Щелочи	Пот. прок.
Кварц	96,38	1,74	0,10	0,69	сл.	1,01	—
Каолин	46,52	35,5	0,25	2,63	0,36	1,64	13,09
Полевой шпат	64,21	14,99	0,18	0,70	0,37	19,47	0,12

При наличии связей между ионами кремния, осуществляемых через общий ион кислорода, т. е. при сочетании ионов типа Si — O — Si, инфракрасный спектр характеризуется в рассматриваемой области полосами с частотами, лежащими между 1080—1200 см⁻¹. Примером решетки, построенной целиком из связей такого типа, может служить кварц.

Если ион кремния связан через кислород с ионом металла, т. е. имеется связь типа Si—O—M, то эта связь во многих случаях проявляется полосами в интервале частот 900 — 1000 см⁻¹. Решетку, построенную целиком из связей этого типа, имеют островные ортосиликаты.

В иных структурах силикатов присутствуют одновременно оба типа связи как Si — O — Si, так и Si — O — M, вследствие чего в их инфракрасных спектрах наблюдаются полосы с частотой 1080—1200 и 900—1000 см⁻¹. Относительная интенсивность

Таблица 2

	Кислое стекло						Основное стекло					
Кварцевый песок	50	50	50	50	50	50						
Полевой шпат	50	50	50	50	50	50	90	90	90	90	90	90
Каолин							10	10	10	10	10	10
CaO (из мела х. ч.)								1; 2; 4				
ZrO_2 (из циркона)			0,5; 1; 2; 4						0,5; 1; 2; 4			
CaF_2				2						2		
BaO (из $BaCO_3$ х. ч.)					2						2	
γ-Al_2O_3						2						2

этих полос определяется степенью распространенности связи каждого типа в данном силикате.

Помимо указанных признаков строения силиката находит отражение в спектре также способ сочетания тетраэдров $[SiO_4]$ в решетке, т. е. является ли этот способ сочетания кольцеобразным, цепеподобным или слоевидным.

По мере перехода от структуры сотового строения к слоистому (также кольце- и цепеподобному) и, наконец, к островному максимум характеристических полос смещается в сторону уменьшения частот, именно: от 1050—1200 к 1000—1110 для слоистой, к 900—1000 $см^{-1}$ для островной структуры.

Для групп $[AlO_6]$ и $[AlO_4]$, имеющих особо важное значение в алюмосиликатах характеристические полосы различны: для изолированных групп $[AlO_6]$, как в топазе 600—700 $см^{-1}$, для групп $[AlO_6]$ в связанном виде, как в корунде, силлиманите, кианите (вероятно, муллите), частоты выше 700—850 $см^{-1}$.

Для групп $[AlO_4]$, частично замещающих $[SiO_4]$ и выступающих совместно при образовании пространственных структур, как в полевых шпатах, нефелинах, что может быть также описано связью типа Si — O — Al, характеристические полосы имеют еще более высокую частоту 1000—1100 $см^{-1}$.

В своей работе мы пользовались спектрометром Хильгера D-88 с призмой из каменной соли. Источником инфракрасной радиации служила нихромовая лента, накаливаемая электрическим током. Приемником инфракрасных лучей служил термостолбик Шварца [6]. Регистрация термотока осуществлялась гальванометром чувствительностью 10^{-9}А при визуальном отсчете. Спектры исследованных стекол промерялись в интервале волн 7—14 μ и под углом отражения 25°. Спектры отражения измерялись от грани образца, отполированной непосредственно перед измерением до зеркального блеска. Спектры поглощения измерялись на тонком порошке, полученном растиранием в агатовой ступке и нанесенном напылением тонким слоем на пластинку каменной соли.

Спектры отражения дали более четкую картину, чем спектры поглощения.

Все стекла показали в диапазоне волн 900—1250 $см^{-1}$ ряд сильных полос, состоящих из значительного числа компонент. Наблюдены три упомянутых выше типа характеристических полос, а именно: в интервале 1250—1110 $см^{-1}$, отвечающие связи ионов типа Si — O — Si в интервале 1110—1000 $см^{-1}$, отвечающие Si — O — Al, и в интервале 1000—900 $см^{-1}$, отвечающие Si — O — M.

Следует указать, что в области 1000—1100 $см^{-1}$ могут наблюдаться не только полосы связи Si — O — Al, но также в некоторых случаях полосы связей типа Si — O — M. Такие полосы наблюдаются у некоторых силикатов, не содержащих алюминия.

Спектры стекол существенно отличаются от спектров исходного сырья — кварца, глинозема, полевого шпата (рис. 1). Поэтому нет оснований говорить о каком бы то ни было, даже весьма приближенном, сходстве структур стекол со структурами этих минералов.

В табл. 3 приведены микротвердости стекол в $кг/мм^2$.

Рассмотрим влияние добавок на спектры и микротвердость стекол.

Влияние добавок ZrO_2 сказывается в появлении сильной полосы ~1075 $см^{-1}$, имеющей наибольшую интенсивность при 1% этой добавки

Таблица 3

	Без добавок	Добавка ZrO_2				Добавка CaO			CaF_2	Al_2O_3	BaO
		0,5	1,0	2,0	4,0	1,0	2,0	4,0	2,0	2,0	2,0
I серия	1200	1145	1570	860	1070	1410	2000	840	2140	1670	1770
II серия	1365	2000	1550	1270	1070	1400	882	845	1235	1090	1200

(рис. 2). Кроме того, наблюдены при этом же содержании добавки еще две полосы: 943 и 971 $см^{-1}$, отсутствующие при иных концентрациях добавок. Из характеристических полос исходного стекла приблизительно сохраняется полоса при 1110 $см^{-1}$.

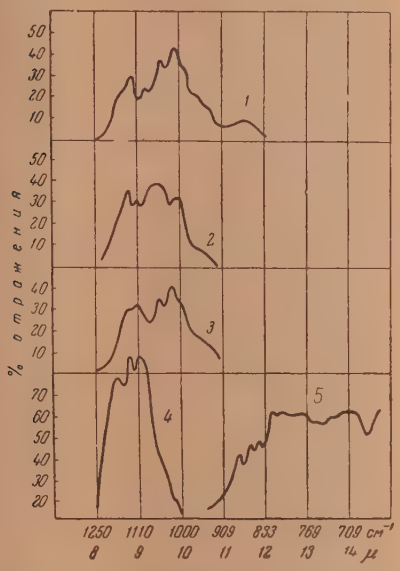


Рис. 1. Спектрограммы исходных материалов: *1* — полевой шпат № 2; *2* — полевой шпат № 1; *3* — полевой шпат № 3; *4* — кварц; *5* — корунд

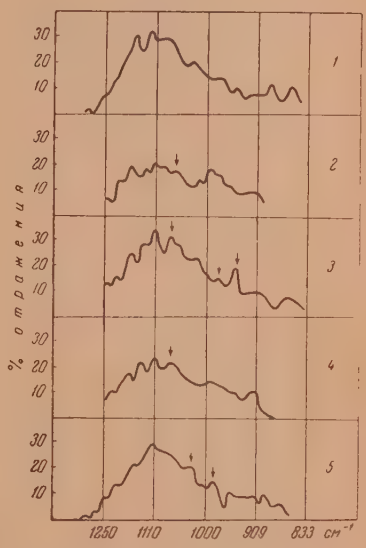


Рис. 2. Спектрограммы стекол I серии (кислых). *1* — без добавок, микротвердость 1200; с добавками ZrO_2; *2* — 0,5%, микротвердость 1145; *3* — 1%, микротвердость 1570; *4* — 2%, микротвердость 860; *5* — 4%, микротвердость 1070

Серию приведенных спектрограмм можно истолковать таким образом. В исходном кислом стекле господствуют два типа структур: а) ячеистая, характеризуемая хорошо выраженными связями Si — O — Si, отвечающими полосам 1166 и 1110 $см^{-1}$, и б) островная, состоящая из отдельных группировок тетраэдров $[SiO_4]$, характеризуемых не очень сильно выраженными полосами 945 и 972 $см^{-1}$.

Вводимый ZrO_2 при малой концентрации вызывает разрушение первоначально существовавших структур, проявлявшихся полосами 900—1000 и 1100—1200 $см^{-1}$. Возникает новая структура, характеризуемая полосой 1075 $см^{-1}$, прочность стекла несколько ослабевает. Но уже 1% ZrO_2 вызывает интенсивное развитие новых объединений тетраэдров $[SiO_4]$, создающих структуру, отличную от исходной с резким усилением внутри ее сочетаний Si — O—Al, характеризуемых полосой 1075 $см^{-1}$. Прочность стекла резко возрастает.

Дальнейшее увеличение концентрации ZrO_2 создает уже ослабление и даже разрушение появившихся структур (так как исчезает полоса 1075 $см^{-1}$), и общая прочность стекла падает.

Та же добавка ZrO_2 в основном стекле оказывает приблизительно сходное действие в смысле организации тонкой структуры, но менее устойчивое (рис. 3).

Полоса 1053 $см^{-1}$ (повидимому, аналогичная полосе 1075 $см^{-1}$) довольно сильна у исходного стекла. При содержании ZrO_2, равном 0,5%, полоса усиливается, при 1% ZrO_2 — ослабевает. При введении 2% ZrO_2 полоса 1053 $см^{-1}$ еще более слабеет. Соответственно падению интенсивности этой полосы падает твердость стекол. В стекле с 0,5% ZrO_2 эта полоса самая сильная и твердость стекла наибольшая.

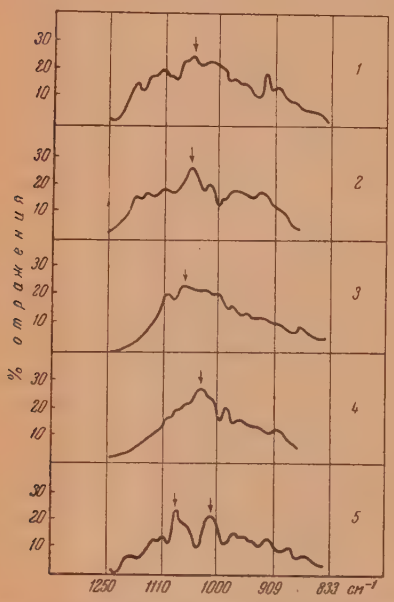


Рис. 3. Спектрограммы стекол II серии (основных). *1* — без добавок, микротвердость 1365; с добавками ZrO_2: *2* — 1%, микротвердость 1550; *3*—2%, микротвердость 1270; *4* — 4%, микротвердость 1070

При добавке 4% ZrO_2 строение стекла резко меняется. Вместо полосы 1053 $см^{-1}$ появляются две полосы 1082 и 1016 $см^{-1}$. Твердость падает до 1070 кг/$см^2$, т. е. становится ниже твердости исходного стекла. Так же как и в стеклах I серии, изменение твердости идет параллельно с образованием структуры алюмосиликатного типа, проявляющейся полосой 1053 $см^{-1}$.

Перейдем к рассмотрению спектров для стекол с иными добавками.

Рассмотрим влияние добавки CaO на спектр и на твердость кислого и основного стекла (рис. 4).

Исходные стекла I и II серии представлены позициями: считая сверху — первой и пятой. Твердости для каждого стекла приведены на рис. 4.

В стеклах с добавками CaO усиление твердости сопровождается, так же как и у стекол с ZrO_2, появлением довольно однородной структуры, характеризуемой развитием связи Si — O — Al и полосой 1053 $см^{-1}$. При переходе к стеклу с 4% CaO структуры перестраиваются, повидимому, так, что образуется несколько разных структур, вследствие чего твердость резко падает.

В стеклах II серии с добавками CaO полоса 1053 $см^{-1}$ наблюдается при содержании CaC 1% и 2%. Интенсивность полосы 1053 $см^{-1}$ этих стекол почти одинакова с исходным. Величины твердости также очень близки.

Стекло с 2% CaO выпадает из наблюдаемых закономерностей при хорошо развитой полосе, имеет пониженную твердость. В спектре стекла с 4% CaO полоса 1053 $см^{-1}$ не видна и твердость его минимальна.

Были произведены сравнения спектров и твердостей тех же двух серий стекла, но при таких добавках, как фторид кальция 2%, известный своей минерализующей способностью, как глинозем 2%, известный свойством повышать прочность стекла.

Результаты этих опытов приведены на рис. 5.

Мы ожидали, что фторид кальция, действуя как минерализатор, усилит структурообразование в стекле и повысит его прочность.

Опыт действительно показал усиление (почти вдвое) твердости кислого стекла (рис. 5, *2*). Спектр обнаружил при этом сильное развитие связи Si — O — Al (полоса 1075 $см^{-1}$), что, как мы видели и в предыдущих спектрах, сопровождалось усилением твердости; полоса, характеризую-

щая связь Si — O — Si, переместилась на границу своего размещения (1110 см$^{-1}$). В основном же стекле (рис. 5, *5*) добавка CaF_2, напротив, снизила твердость. Если исходить из представлений о процессах структурообразования в стекле как о химических процессах (в чем мы не сомневаемся), то мы должны предположить термическую диссоциацию фторида кальция, вызвавшую сильное снижение вязкости стекла ионом фтора и организацию ионом кальция тонкой структуры стекла, так же как и в предыдущем случае при введении в кислое стекло чистой окиси кальция (рис. 4, *5*). Действительно, спектры (рис. 4, *3* и рис. 5, *2*) близки и твердости также сходны: 2000 и 2140 кг/см^2.

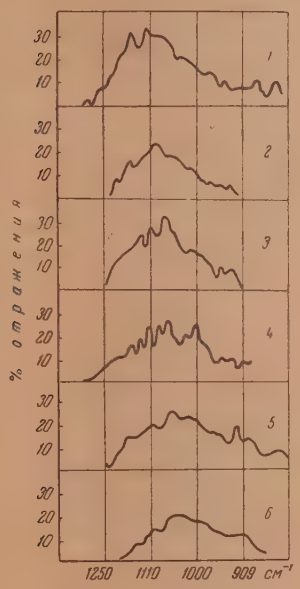


Рис. 4. Спектрограммы стекол I и II серий. Серия I: *1* — без добавок, микротвердость 1200; с добавками CaO: *2* — 1%, микротвердость 1410; *3* — 2%, микротвердость 2000; *4* — 4%, микротвердость 840. Серия II: *5* — без добавок, микротвердость 1365; *6* — с добавкой 4%, микротвердость 845

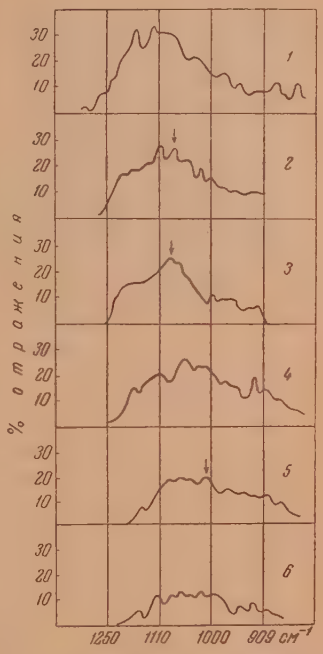


Рис. 5. Спектрограммы стекол I II серий. Серия I: *1* — без добавок, микротвердость 1200; *2* — 2% CaF_2, микротвердость 2140; *3* — 2% корунда, микротвердость 1670. Серия II: *4* — без добавок, микротвердость 1365; *5* — 2% CaF_2, микротвердость 1235; *5* — 2% корунда, микротвердость 1090

Окись алюминия (2%) в кислом стекле вызвала появление полосы 1075 см$^{-1}$ (рис. 5, *3*), что, как мы знаем уже из предыдущих опытов, должно усилить твердость, что и подтвердилось: твердость поднялась с 1200 до 1670. В основном стекле окись алюминия вызвала своеобразное вырождение характеристических полос сравнительно со спектром исходного стекла (рис. 5, *6*); следовательно, устранила единообразные структуры и должна была снизить твердость, что и подтвердилось,— твердость упала с 1365 до 1090.

Выводы

1. В результате этой работы удалось показать связь между тонким строением стекла, характеризуемым инфракрасным спектром, и его техническим свойством — твердостью.

2. При развитии в стекле образований, характеризуемых связью Si — O — Al и полосой, лежащей между 1110 и 1000 $см^{-1}$, твердость стекла как кислого, так и основного увеличивается.

3. Малые добавки (порядка 1%) двуокиси циркония вызывают организацию в кислом и основном стекле структуры, повышающей твердость. На данном этапе исследования мы не можем еще установить характер этой структуры, но во всяком случае можем предположить, что в ней основную роль играют сочетания Si — O — Al.

4. Малые добавки (2%) окиси кальция или фторида кальция или глинозема в кислом стекле также вызывают организацию сочетаний Si — O — Al, (весьма значительно увеличивающих прочность стекла), что показывает появление в спектре характеристической полосы 1053—1075 $см^{-1}$, однако механизм образования структуры, увеличивающей твердость, под влиянием добавок двуокиси циркония или окиси кальция следует признать различным. Это видно из того, что добавка 1% двуокиси циркония не меняет исходной структуры стекла, но как бы усиливает ее, появляется новая полоса 1075 $см^{-1}$, и отсутствует смещение характеристических полос.

Иначе влияет добавка окиси кальция, она вызывает усиление твердости только в кислом стекле, перестройку структуры тоже с появлением полосы 1075 $см^{-1}$ и при этом смещение характеристических полос.

5. В основном стекле эти же добавки (CaO, CaF, Al_2O_3) вызывают обратное действие — ослабление, распад структур, выравнивание спектров, исчезновение интенсивных полос и снижение твердости.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила 6.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schaffer, Zs. f. Phys., 3, 201, 1926.
2. K. Schaffer, F. Matossi, Wurtz, Zs. f. Phys., 89, 210, 1934.
3. F. Matossi, Bluschke, Zs. f. Phys., 108, 295, 1938.
4. В. А. Флоринская, ДАН, 85, 1256, 1952; 89, 37, 261, 1953.
5. Scomm, Anderson, Journ. Amer. Cer. Soc., 2, 45, 1950.
6. К. Шеффер и Ф. Матосси, Инфракрасные спектры, пер. с нем. Л.—М., 1935.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЦЕТИЛАЦЕТОЭТЕРАТА МЕДИ

Е. А. Шугам

Внутрикомплексные соли находят широкое применение в аналитической химии, так как являются продуктами многих аналитических реакций. Строение этих соединений изучено еще весьма мало. Накопление экспериментальных данных по этому вопросу, как нам кажется, может представлять интерес для систематического и всестороннего изучения внутрикомплексных соединений.

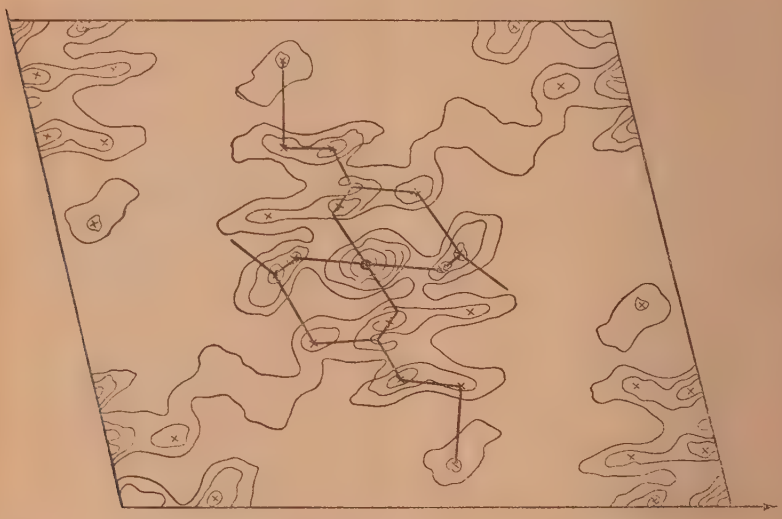
Ацетилацетоэтерат меди $(CH_3COCHCOOC_2H_5)_2Cu$ принадлежит к классу внутрикомплексных солей. Он представляет собой порошок зеленого цвета, хорошо растворимый в бензоле и других органических растворителях. Из растворов выделяется обычно в виде сростков. Кристаллы для рентгенографического исследования были получены путем длительного испарения при комнатной температуре (без термостата) разбавленного бензольного раствора.

Кристаллы имеют форму иголочек. Гониометрические измерения показали, что зона, ось которой совпадает с осью иголки, состоит из двух пинакоидов, угол между которыми равен 82°. Съемки кристаллов по методу Лауэ выявили класс симметрии $C_{2h}-\frac{2}{m}$. Кристаллы принадлежат к моноклинной системе, ось иголки является осью b. Период по этой оси, определенный из рентгенограммы колебаний, равняется 4,62 ± 0,03 Å. Рентгено-гониометрические снимки развертки 0-й и 1-й слоевых линий по оси b позволили определить $a = 11{,}60$ Å, $c = 13{,}45$ Å, $\beta = 106°$ и установить закон погасаний. Рефлексы типа $h0l$ наблюдаются только с $h + l$ четными, для рефлексов типа $h1l$ погасаний нет. Развертка 0-й слоевой линии по оси a показала, что рефлексы типа $0k0$ имеются только с $k = 2n$. Это однозначно определяет пространственную группу C^5_{2h} — $P2_1/n$ (мы здесь выбрали ту же установку, что и для ацетилацетоната меди) [1].

Для расчета числа молекул в элементарной ячейке нужно знать плотность кристаллов. В данном случае мы сочли возможным воспользоваться аналогией с ацетилацетонатом меди. Отношение объема элементарной ячейки к молекулярному весу примерно равно в этих случаях $n = \frac{510}{261} = 1{,}95$; для ацетилацетоната меди и $n = \frac{690}{339} = 2{,}09$ для ацетилацетоэтерата меди. Это означает, что увеличение объема элементарной ячейки ацетилацетоэтерата меди находится в соответствии с увеличением объема его молекулы по сравнению с ацетилацетонатом меди. Поэтому число молекул в элементарной ячейке для обоих соединений будет одинаково. Для ацетилацетоната меди $z = 2$; следовательно, для ацетилацетоэтерата меди z тоже равно 2. Отсюда можно предположить, что атомы меди располагаются в частном положении 0 0 0; $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$. Молекула обладает центром симметрии; следовательно, четыре атома кислорода и атом меди лежат в одной плоскости, и молекула имеет транс-конфигурацию.

Определение ориентировки молекул в элементарной ячейке может быть произведено на основании анализа проекции электронной плотности на плоскость (010). Изучение структуры ацетилацетоната меди показало, что все рефлексы типа $h0l$ имеют положительные знаки благодаря сильной рассеивающей способности атомов меди по сравнению с более легкими ато-

мами углерода и кислорода. Поэтому можно было, не задавая какой-либо модели структуры, приступить к расчету проекции электронной плотности. Следует отметить, что в данном случае построение модели структуры и модели молекулы затрудняется неопределенностью расположения эфирной группы, которая может не лежать в одной плоскости с остальной частью молекулы. Возможность построения проекции электронной плотности без каких-либо предположений о структуре значительно облегчила задачу определения кристаллического строения вещества.



Расчет проекции электронной плотности (010) произведен с учетом 69 интерференций. Интенсивности их измерялись визуально при помощи шкалы. По расположению максимумов электронной плотности можно определить ориентировку молекулы, хотя и не все атомы разрешились (см. рисунок). В эфирной группе разрешились все атомы. По их расположению можно предполагать, что они размещаются в плоскости, близкой к плоскости остальной части молекулы. Ориентировка молекулы ацетилацетоэтерата меди напоминает расположение молекул в структуре ацетилацетоната меди [1]. Повидимому, оба соединения имеют весьма сходные структуры. Тем не менее молекулы одних соединений могут отличаться в деталях строения; например, эфирная группа, вероятно, может влиять на связь атомов Cu — O, вследствие чего возможно изменение этих расстояний по сравнению с ацетилацетонатом меди.

Выводы

1. Определена элементарная ячейка и пространственная группа ацетилацетоэтерата меди: $a = 11{,}60$ Å, $b = 4{,}62$ Å, $c = 13{,}45$ Å, $\beta = 106°$, $z = 2$, пространственная группа $C_{2h}^5 - P2_1/n$.

2. Установлено, что молекула ацетилацетоэтерата меди в исследуемых кристаллах имеет транс-конфигурацию.

3. Построением ряда электронной плотности на плоскость (010) найдена общая ориентировка молекул в пространстве элементарной ячейки, и показано, что структура аналогична структуре ацетилацетоната меди.

Всесоюзный институт
химических реактивов
Москва

Поступила
6.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Шугам, ДАН, 81, 853, 1951.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

III. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ МЕЖДУ 12 И 300° К. ЭНТРОПИЯ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ ПРИ 298, 16° К

П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков и Г. Г. Мирская

Целью настоящего исследования было сопоставление измерений теплоемкости одного и того же вещества, проделанных в широком интервале температур в различных лабораториях. Такое сопоставление позволяет оценить воспроизводимость значений энтропии при стандартной температуре, вычисленной по калориметрическим данным. Поскольку значения энтропии используются при расчете равновесий, их воспроизводимость имеет техническую важность.

В качестве вещества для такого сравнительного исследования очень подходит хлористый калий, который уже был несколько раз исследован в широком диапазоне температуры.

Нернст и Линдеман [1] опубликовали в 1911 г. таблицу значений теплоемкости хлористого калия от 22,8 до 550° К. Данные от 22,8 до 86° принадлежат Нернсту [2], пять значений между 86 и 550° К получены Корефом и Магнусом.

В 1933 г. Саусард и Нельсон [3] опубликовали результаты измерения теплоемкости хлористого калия от 16,7° К до комнатной температуры и нашли, что значение энтропии при 298,16° равно 19,75±0,06 энтропийных единиц. Измерения были проделаны при помощи вакуумного адиабатического калориметра современного типа.

В 1953 г. Кеезом и Кларк [4] измерили теплоемкость хлористого калия между 1,3 и 17° К при помощи вакуумного калориметра, без дополнительной защиты от потерь.

В 1938 г. Н. Феодосьев [5] предпринял сравнительное исследование калориметрической методики и измерил теплоемкость хлористого калия между 82,5 и 298,16° К двумя методами. Одно измерение было сделано при помощи вакуумного калориметра без приспособлений для уменьшения потерь, происходящих через излучение и теплопроводность проводов; другое — при помощи вакуумного калориметра, окруженного фирмой с регулируемой температурой.

Последнее исследование хлористого калия, опубликованное в 1949 г., принадлежит Клузиусу, Гольдману и Перлику [6]. Измерение это, выполненное при помощи адиабатического калориметра, охватывает область температур от 10,9 до 267,6° К.

ПОСТАНОВКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения мы производили, пользуясь описанной ранее калориметрической установкой [7], в диапазоне от 12,2 до 297,7°К. Хлористый калий был марки ч. д. а. (ГОСТ 4234-48) Главхимреактива. Он был расплавлен в платиновой чашке в муфельной печи, после чего охлажден на воздухе. Полученная отливка была измельчена на кусочки с линейными размерами в несколько миллиметров. Вес препарата в калориметре составлял 87,705 г (в вакууме), т. е. 1,175 моля.

Было обращено особое внимание на то, чтобы вес металла в калориметре с хлористым калием остался в точности таким же, каким он был при градуировке пустого калориметра.

Для теплообмена в калориметр был введен гелий, в количестве 0,59 мг. Так как при градуировке пустого калориметра в нем было гелия на 0,02 мг больше, найденные по разности значения теплоемкости хлористого калия нуждались в поправке, которая, впрочем, в худшем случае, у нижней

границы измерений, составляет около 0,01% от молярной теплоемко
препарата.

Мы предполагали, что сорбции теплообменного газа не происход

РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице собраны найденные нами значения теплоемкости хлористо
калия в $\frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$ (1 калория = 4,185 абс. дж). По этим данн
мы вычислили изменение энтропии между 12 и 298,16° К. Для этого

Значение теплоемкости хлористого калия (кал/моль·град)

$T°$, К	C_p	$T°$, К	C_p	$T°$, К	C_p	$T°$, К	C_p
12,21	0,150	36,13	2,979*	104,63	9,541	214,09	11,66
13,37	0,212	36,19	2,984*	110,84	9,757	223,27	11,7
14,03	0,241	36,89	3,060	111,66	9,805	224,57	11,76
15,90	0,357	39,41	3,495*	119,00	10,162	227,68	11,76
16,26	0,384	39,46	3,511*	119,30	10,114	229,81	11,80
17,36	0,475	39,56	3,552*	120,34	10,188	234,50	11,77
20,68	0,787*	45,76	4,454	121,23	10,126	245,90	11,89
20,82	0,812	46,73	4,573	139,56	10,666	248,22	11,90
20,88	0,812*	47,08	4,602	140,22	10,639	252,41	11,94
21,32	0,841	52,00	5,292	144,41	10,702	253,96	11,94
21,56	0,893	52,71	5,403	145,74	10,742	261,94	12,05
21,75	0,923	60,12	6,258	154,48	10,933	263,32	11,99
24,06	1,178	60,61	6,317	155,38	10,918	274,91	12,06
24,18	1,193	66,57	7,023	156,64	10,949	274,94	12,07
26,15	1,430	67,30	7,099	157,39	10,963	275,15	12,08
26,31	1,470	73,98	7,710	165,00	11,131	275,53	12,08
26,48	1,474*	74,54	7,761	165,85	11,084	276,47	12,10
26,59	1,509*	80,71	8,296	167,62	11,128	276,76	12,06
28,68	1,807*	80,99	8,259	168,67	11,085	284,06	12,09
28,77	1,823*	89,09	8,835	186,79	11,364	284,47	12,12
29,64	1,929	89,32	8,836	187,85	11,384	285,35	12,14
30,00	1,997	94,50	9,066	197,40	11,449	292,06	12,15
30,27	2,039*	95,92	9,133	199,37	11,543	292,83	12,18
30,43	2,061*	98,33	9,235	200,85	11,517	297,68	12,19
33,43	2,541*	99,53	9,294	203,14	11,567		
33,51	2,554*	103,36	9,492	204,67	11,603		
33,56	2,532*	104,21	9,615	212,92	11,611		

* Вторая серия измерений.

проинтегрировали графически кривые $C_p(\ln T)$ и $\frac{C_p}{T}(T)$, взвеш
вая бумагу, нарезанную по контуру определяемой площади. Зат
дважды проинтегрировали численно $\frac{C_p}{T}(T)$, причем значения $\frac{C_p}{T}$ чер
равные интервалы T были найдены графически: один раз при пом
щи выравненной кривой C_p, другой раз непосредственно по графику
Интерполировали по графикам, сделанным участками, в большом масш
бе, тщательно обеспечивая согласование данных по концам.

К этим независимо вычисленным значениям была добавлена величи
энтропии при 12,2° К, полученная графически по данным Кеезома и Кла
ка [4]. Экстраполяцию к нулю пришлось делать только от 2,3° К, что м
жет повести к погрешности совершенно ничтожной величины.

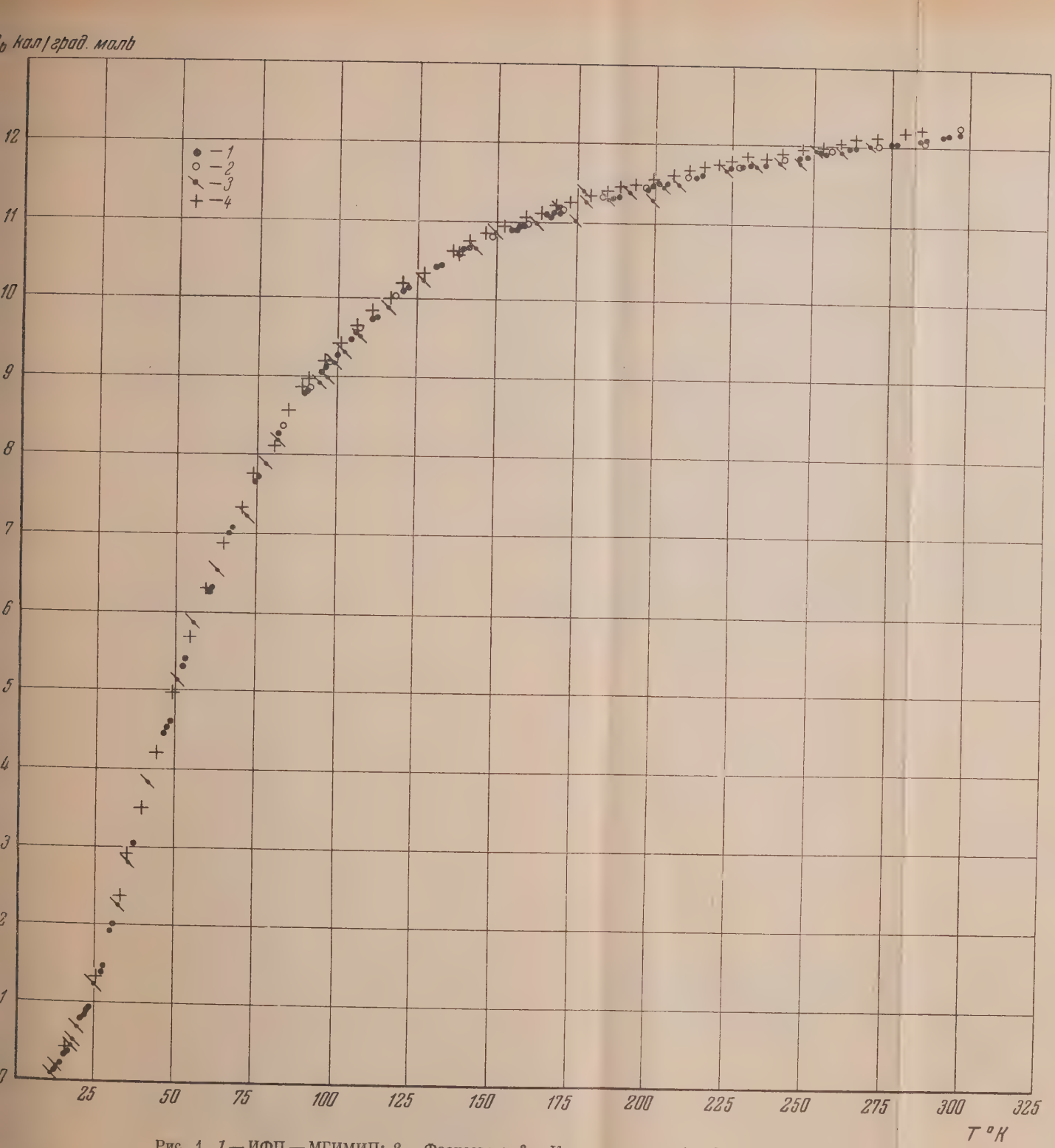


Рис. 1. *1* — ИФП — МГИМИП; *2* — Феодосьев; *3* — Клузиус и др.; *4* — Саусард и Нельсон

Таким образом мы получили четыре значения для энтропии (при 298,16° К): 19,58; 19,66; 19,72 и 19,77.

В качестве окончательного значения мы приняли среднее арифметическое из этих чисел:

$$S_{298,16^\circ} = 19{,}68 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град.}}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнивая перечисленные во введении данные о теплоемкости хлористого калия, можно видеть, что старые данные 1911 г. значительно отличаются от новых. Это — результат систематических погрешностей, причина которых кроется как в недостаточно совершенной методике старых измерений, так и в различии температурных шкал.

Данные Клузиуса и др. относятся к монокристаллическому образцу, на который были наклеены нагреватель и термометр. Измерения были проделаны в вакууме, так что сорбционные эффекты заведомо отсутствовали. Поправка на теплоемкость лака, которым приклеивали термометр и нагреватель, была введена. Чувствительность термометра Клузиуса была меньше, чем у нас, меньше была и масса образца (35,2 г, т. е. 0,472 моля). Поэтому разброс точек Клузиуса значительно больше, чем у нас. Однако они хорошо располагаются около нашей кривой во всем диапазоне температур, не показывая систематического расхождения.

Наша кривая очень хорошо удовлетворяет также и точкам Н. Феодосьева.

Разброс точек Саусарда и Нельсона во всем интервале измерений невелик и приближается к разбросу наших точек. В области низких температур, приблизительно до 130—140° К, данные Саусарда и Нельсона находятся в хорошем согласии с нашими. Выше этой температуры начинается систематическое расхождение, которое к 300° К достигает 1,8%, в то время как отдельные точки Саусарда и Нельсона отступают от проведенной по ним кривой примерно на 0,3—0,5%. Характер расхождения можно видеть на рис. 1. Особый интерес имеет сходимость калориметрических данных при температурах ниже 40° К, так как в этой области быстрого падения теплоемкости обычные ошибки приобретают существенно больший вес, и могут появиться специфические источники погрешности, например тепловые эффекты сорбции теплообменного газа.

На рис. 2 показан ход теплоемкости хлористого калия между 10 и 30° К по данным четырех лабораторий. Сопоставление их показывает, что применение современной калориметрической методики позволяет избежать заметных систематических ошибок. Из совпадения наших данных и данных Клузиуса можно заключить, что в условиях наших измерений сорбционные эффекты роли не играли.

Лейденские результаты показывают тенденцию к систематическому расхождению со всеми другими. Получены они были при помощи вакуумного калориметра без дополнительной защиты от потерь. Потери на излучение еще достаточно малы в этой области, но вакуум у Кеезома и Кларка не был достаточно хорош. В этом случае и при очень низких температурах потери легко вырастают до таких пределов, что поправки, вводимые по известным рецептам, уже перестают давать удовлетворительные результаты, и тогда значения теплоемкости оказываются завышенными. Очевидно, несколько преувеличенные значения теплоемкости, полученные Кеезомом и Кларком между 13 и 17° К, объясняются этой причиной.

Для вычисления энтропии при стандартной температуре, особенно важна правильность калориметрических данных при более высокой температуре; существенно отсутствие систематической погрешности. В результате интегрирования наших данных мы получили отступления отдель-

ных значений от среднего до 0,1 ед., поэтому неуверенность в принятом нами среднем значении вряд ли можно считать меньше ±0,05 ед. Саусард и Нельсон оценили свою погрешность в ±0,06 ед.

Однако разброс численных результатов интегрирования одной и той же кривой не является существенной характеристикой. Действительной основой воспроизводимости энтропийных данных является точность измерения теплоемкости, а не совершенство вычислительной техники. Так

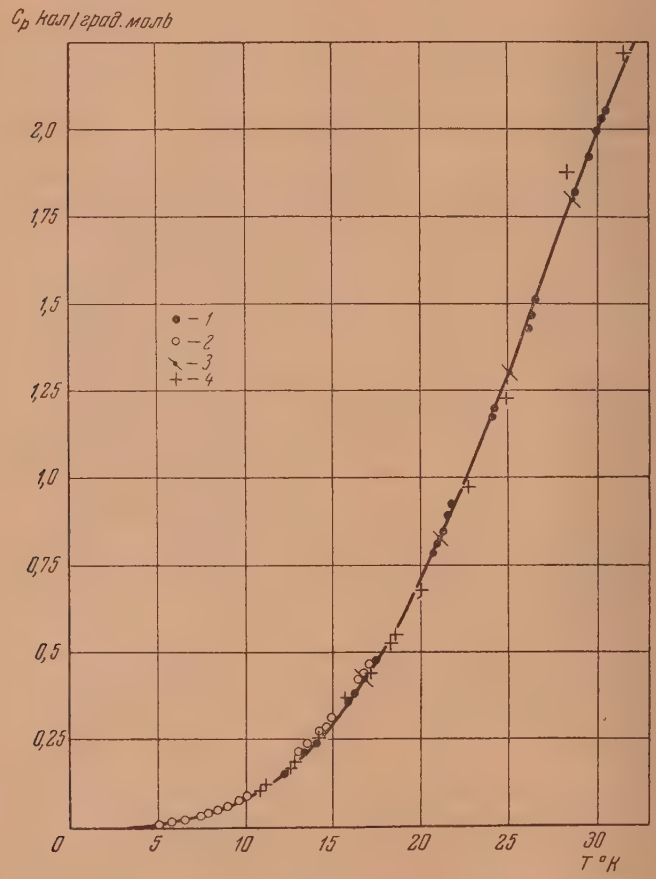


Рис. 2. *1* — ИФП — МГИМИП; *4* — Клузиус и др.; *2* — Кеезом и Кларк; *3* — Саусард и Нельсон

как между нашими величинами теплоемкости и теми, которые приводят Саусард и Нельсон, существует систематическое расхождение, мы вычислили, какую разницу в значении энтропии при стандартной температуре такое расхождение вызовет. Эта разница, являющаяся действительным критерием экспериментальной воспроизводимости энтропийных данных, оказалось равной 0,07 ед.

Поскольку наши вычислительные погрешности значительны, нельзя придавать излишнее значение тому, что разность между значением энтропии, которое предложили Саусард и Нельсон — 19,75, и нашим средним значением — 19,68 составляет именно 0,07 ед., как того требует систематическое расхождение теплоемкостных данных.

Значение энтропии при 263,5° К, по данным Клузиуса и по нашим, совпадает до 0,01 ед. Такое же совпадение получается для разности энтро-

й по концам соответствующего температурного интервала по нашим нным и по данным Н. Феодосьева.

Таким образом, как показали исследования хлористого калия, изме- ния теплоемкости, проведенные современными методами, позволили лучить значения энтропии при стандартной температуре с различием 0,07 ед.

Обсуждая вопрос, какое из двух значений (19,75 или 19,68) следует едпочесть, нужно принять во внимание, что недостаточное устранение терь приводит к завышенным значениям. Это дает основание предпо- сть наше значение, которое подтверждают данные Н. Феодосьева Клузиуса, т. е. $19{,}68 \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}} = 82{,}36 \frac{\text{дж}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$.

ВЫВОДЫ

1. Измерена теплоемкость хлористого калия между 12,2 и 297,7° К. тропия при 298,16° К, вычисленная на основании этих измерений, ставляет $82{,}36 \pm 0{,}21 \frac{\text{дж}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$ или $19{,}68 \pm 0{,}05 \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$.

2. Сопоставление литературных данных о теплоемкости хлористого лия при низких температурах показывает, что неточность измерений, еланных при помощи современных методов, может привести к погреш- сти в энтропии при стандартной температуре не более

$$\pm 0{,}29 \frac{\text{дж}}{\text{моль}\cdot\text{град}} = \pm 0{,}07 \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}.$$

3. Хлористый калий целесообразно избрать стандартным веществом, и помощи которого можно контролировать правильность методики надежность результатов разных лабораторий.

Академия наук СССР
Институт физических проблем
им. С. И. Вавилова
Московский государственный институт
мер и измерительных приборов

Поступила
8.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

W. Nernst u. F. A. Lindemann, Zs. f. Elektroch., 17, 817, 1911.
W. Nernst, Ann. d. Phys., 36, 395, 1911.
J. C. Southard a. R. A. Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 4865, 1933.
W. N. Keesom a. C. W. Clark, Physica, 2, 698, 1935.
Н. Феодосьев, Журн. физ. химии, 12, 291, 1938.
K. Clusius, J. Goldmann u A. Perlik, Zs. f. Naturforsch. 4-a, 424, 1949.
П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская и Б. Н. Самойлов, Журн. физ. химии, 28, 459, 1954.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

IV. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГАЗОВ

В. Н. Кострюков, Р. А. Алиханянц, Б. Н. Самойлов и П. Г. Стрелков

Устройство калориметра для измерения теплоемкости конденсированных газов отличается от устройства калориметра для твердых тел тем, что его приходится снабжать выведенным наружу капилляром, как показано на рис. 1. Капилляр этот составляет часть свободного объема, в который при подведении к калориметру энергии и при соответствующем подъеме температуры испаряется часть конденсированного газа. Так как на это испарение тратится часть подведенной энергии, что требует введения поправки, объем капилляра должен быть мал. Это условие не является ограничением, так как на практике всегда оказывается выполнимым.

Более сложно осуществить два других требования: 1) чтобы температура капилляра нигде не была ниже температуры калориметра и 2) чтобы поток тепла, поступающий по капилляру к калориметру, был исчезающе мал.

Если какой-либо участок капилляра окажется холоднее калориметра, на его стенках начнется конденсация паров исследуемого вещества и возможно стекание жидкости обратно в калориметр. Это обстоятельство явится источником потерь.

Второе требование само по себе очевидно для адиабатического калориметра. Чтобы удовлетворить ему, необходимо в какой-то точке охлаждать капилляр, чтобы отвести поток тепла, поступающий от теплого конца. Однако охлаждение должно делаться под контролем, чтобы охлаждаемая точка никогда не становилась холоднее калориметра.

Капилляр *1*, подведенный к калориметру *2* сверху, вдоль оси вакуумной коммуникации, мы снабдили нагревательной обмоткой *3*, намотанной на значительной части его длины.

На холодном конце, в нескольких сантиметрах от калориметра, мы припаяли к капилляру холодопровод из медной проволоки *4*, другим концом своим впаянный в крышку вакуумного кожуха. Таким образом верхняя часть капилляра всегда может быть достаточно подогрета, чем удовлетворяется первое требование. Так как тепло отводится в ванну, окружающую калориметр, по проволоке холодопровода, всегда можно подобрать величину потока тепла такой, чтобы перепад температуры между калориметром и точкой присоединения холодопровода *5* был очень мал. Этим будет удовлетворено и второе условие. Величину перепада мы контролируем дифференциальной медь-константановой термопарой *7*. Один спай ее припаян к крышке калориметра около входа в нее капилляра, другой спай измеряет температуру точки присоединения холодопровода к капилляру. Для этого он зажат между листочками слюды в медной скобочке, которая припаяна к этой точке.

Необходимо иметь возможность точно регулировать перепад температуры под контролем термопары. Плохая теплопроводность капилляра приводит к значительному запаздыванию между моментом изменения мощности, потребляемой нагревателем *3*, и началом реакции термопары

В результате возникает перерегулировка и совершенно недостаточная управляемость потоком тепла по капилляру.

Надежная регулировка и вполне удовлетворительные результаты были получены после добавления нагревателя *6*, припаянного непосредственно к холодопроводу у точки *5*. Этот нагреватель представляет собой легкий медный стаканчик, на который наклеена эмалированная константановая проволока.

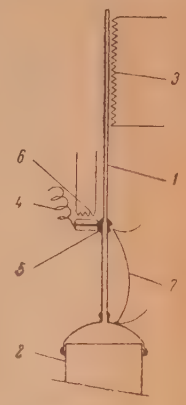


Рис. 1

Способ выведения концов термопары наружу, аппаратура для измерения термо э.д.с. и методика управления перепадом температуры на капилляре сохранены такими же, как и на экранирующих ширмах, и не отличаются существенно от описанных в предыдущей статье [1].

Газ мы храним в газгольдере под давлением, но не более 1—2 атм. Такое давление допускают сильфонные вентили, которыми мы снабдили газгольдер и газовые коммуникации.

Устройство хранилища газа и способ обращения с газом понятны из рис. 2. Газгольдер *1* емкостью 30 л, изготовленный из меди, имеет снизу отросток из нержавеющей стали *2*, при помощи которого газ накачивается в газгольдер путем конденсации в отростке при температуре жидкого азота [2]. Для удобства контроля хода заполнения и опорожнения газгольдера введен еще один промежуточный медный баллон емкостью 3 л. Скорость перемещения массы газа легко определяется наблюдением за изменением давления в промежуточном баллоне, снабженном мановакуумметром 760 мм — 0 — 2 атм, когда перекрыты соответствующие вентили. Газовая линия *4* разветвляется, к одному из ее концов через разъемное уплотнение с мельхиоровой трубкой и вентилем *8* присоединяется ампула *7*, служащая для дозировки газа, заполняющего калориметр. К другому концу газовой линии, через разъемное уплотнение *6* и вентиль, присоединяется тонкостенный мельхиоровый капилляр с просветом диаметром 0,56 мм, который ведет в калориметр, как было показано на рис. 1.

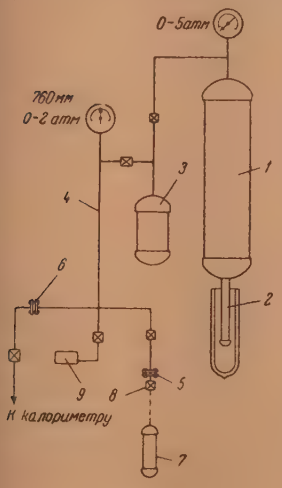


Рис. 2

Внутренние поверхности системы хранения газа были протравлены для удаления окислов. Система была промыта водой, спиртом, высушена при подогреве под вакуумом, создаваемым насосом *9*, и проверена на плотность течеискателем ПТИ-4А. Из манометров путем многократной промывки растворителями было тщательно удалено масло.

Для дозировки газа мы конденсируем его в ампулу *7*, погруженную в криостат, в котором устанавливается желаемая температура. По окончании конденсации, перекрыв вентиль *8* и разняв уплотнение *5*, мы взвешиваем ампулу вместе с вентилем и нижним фланцем уплотнения, не вынимая ее из криостата. После взвешивания конденсат перегоняется в охлажденный калориметр. Такой способ прост, достаточно точен и имеет несомненные преимущества перед определением массы по объему и молекулярному весу. Газы с высокой температурой кипения, представляя собой слабо перегретые пары, плохо подчиняются простым газовым законам. Установление удовлетворительного уравнения состояния и вычисление поправок гораздо более трудоемки, чем прямое взвешивание. Однако взвешивать практически возможно только конденсат. При помощи наших

весов и нашего устройства мы можем взвешивать с точностью до $\pm 0{,}01$ г. Вес тары составляет 95 г при емкости 100 мл.

Средой в нашем криостате служит газ, и архимедова поправка веса в зависимости от температуры составляет от 0,13 до 0,4 г. Поправка выпадает, если ампулу с конденсатом и пустую ампулу взвесить при одной и той же температуре. Мы неоднократно измеряли температурную зависимость величины нагрузки, уравновешивающей на весах тару, и убедились, что воспроизводимость архимедовой поправки достаточно велика, так что ее можно вводить и без параллельного взвешивания пустой и наполненной ампулы при каждом определении величины загрузки калориметра.

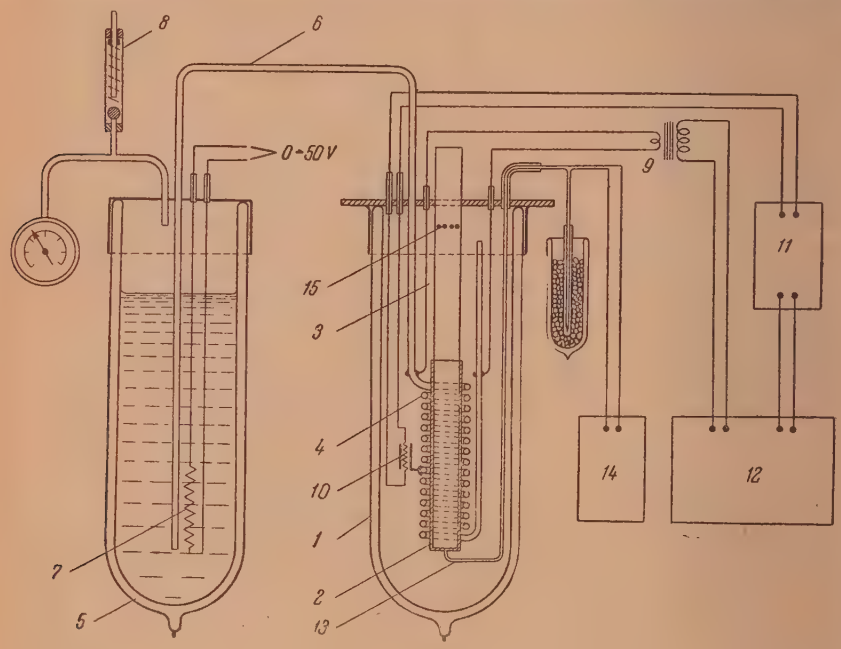


Рис. 3

Устройство криостата показано на рис. 3. На крышке цилиндрического дьюара *1*, который имеет глубину 550 мм и диаметр 100 мм, монтирован вдоль его оси сосуд, имеющий внутренний диаметр 40 мм и длину 600 мм. Нижняя часть его *2* представляет собой медный стаканчик со стенками толщиною 3 мм, верхняя — трубку *3* из нержавеющей стали. Медный стаканчик окружен мельхиоровым змеевиком *4*, в который из герметически закрытого дьюаровского сосуда *5* по трубке *6* подается хладоагент (жидкий азот). Хладоагент передавливается из сосуда *5* давлением собственных паров, которое создает нагреватель *7*, погруженный в дьюар, и которое регулируется газовым клапаном *8*, запирающим выход испаряющемуся газу. Клапан представляет собой стальной шарик, ложащийся в пластмассовое седло и прижимаемый с желаемой силой пружиною. Надлежащую установку клапана облегчает манометр (0—1 атм).

Такая регулировка подачи холода груба. Поэтому мы устанавливаем сначала избыточное охлаждение медного стаканчика, которое затем компенсируем джоулевым теплом тока от понижающего трансформатора *9*, низковольтная обмотка которого замкнута мельхиоровым змеевиком криостата. Способ подачи нагревающей мощности непосредственно в охлаждающий змеевик помимо своей простоты имеет то преимущество, что устраняет как перепад температуры, так и запаздывания между холодильником и нагревателем. Платиновое сопротивление *10* служит датчиком для

автоматического терморегулятора [3]. Датчик присоединен к мостику с реле-гальванометром *11*, исполнительное реле *12* управляет силой тока в первичной обмотке трансформатора *9*. Датчик представляет собой медную лакированную пластинку, на которую намотана и приклеена платиновая проволока, имеющая сопротивление около 12 ом при комнатной температуре. Пластинка припаяна к мельхиоровой трубке змеевика. Термопара медь-константан *13* припаяна ко дну медного стаканчика. Она присоединена к потенциометру *14* и служит для измерения температуры. Выходная трубка охлаждающего змеевика открыта под крышкой дьюара *1*.

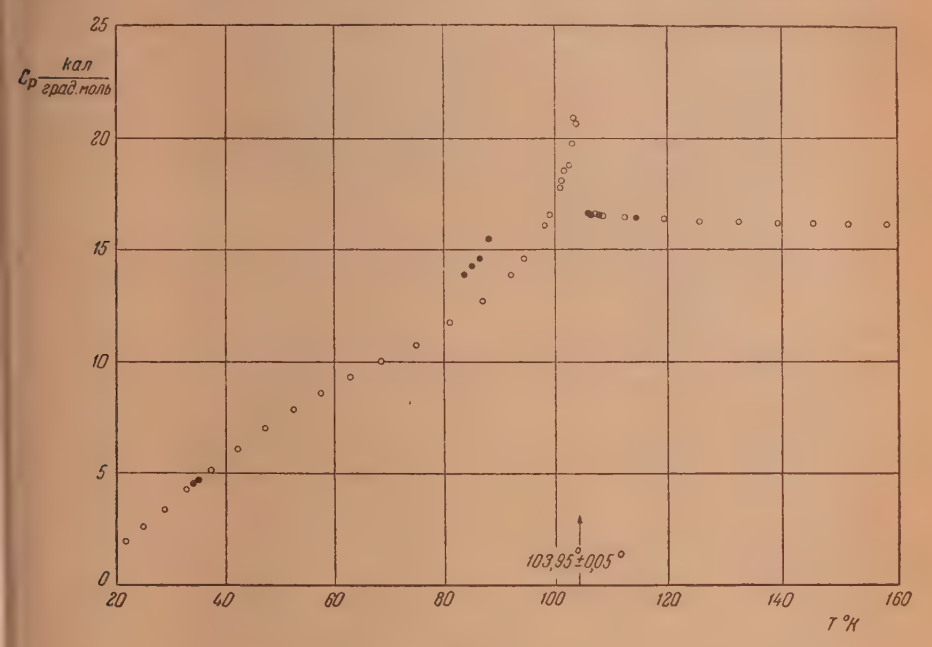


Рис. 4

В верхней части трубки *3* просверлено несколько дырочек *15*, через которые часть испаренного, совершенно сухого газа проникает внутрь несущей трубки *3* криостата, препятствуя высаживанию влаги из воздуха комнаты на ампулу для взвешивания и ее соединительную трубку. Все же за то время, пока идет охлаждение ампулы и конденсация газа, на соединительную трубку садится некоторое количество инея. Опытным путем мы пришли к заключению, что простое стирание его перед взвешиванием гарантирует воспроизводимость результатов в пределах погрешности весов.

Погрешность определения температуры воздуха, в котором находится ампула, происходящая за счет неустойчивости ее во времени и неоднородности температурного поля в медном стакане криостата, в сумме меньше одного градуса.

Мы опробовали нашу аппаратуру на этилене. Теплоемкость этилена в конденсированном состоянии была измерена Иганом и Кемпом [4], и есть основание считать эти измерения надежными. Поэтому представлялось интересным сопоставить результаты.

Балонный технический этилен, которым мы располагали, нуждался в очистке и, в первую очередь, в удалении воды. Мы пропустили его через адсорбционную колонку с активированным углем, охлажденным твердой углекислотой с последующей конденсацией в стеклянной ловушке, погруженной в жидкий азот. Для измерений была отогнана из ловушки средняя фракция.

Мы ввели в калориметр 28,56 г этилена, что составляет 1,018 г-моля (молекулярный вес 28,05), предварительно взвешенного, как было описано выше. В промежутках между измерениями мы сохраняли этилен в конденсированном состоянии в калориметре. Операция переконденсации газа в калориметр и из калориметра длительна и следует, по возможности, избегать повторять ее лишний раз.

Мы получили 19 значений теплоемкости этилена, которые нанесены на диаграммы рис. 4 и 5 вместе с точками Игана и Кемпа.

Значения, полученные нами около 34—35°К и в области жидкой фазы, укладываются на одну кривую с данными Игана и Кемпа. Расхождение обнаружилось в области, близкой к плавлению. По Игану и Кемпу вблизи 80°К начинается подъем расширения, заканчивающийся плавлением при 103,95°К±0,05°. При этом на интервале от 80 до 103,6°К теплоемкость возрастает от 11,5 до 20,6 кал/моль·град., и отмечено дальнейшее резкое возрастание до 35 кал/моль·град. на маленьком интервале между 103,77 и 103,86°. Это последнее возрастание авторы считают проявлением «предплавления».

Четыре наших точки между 84 и 88°К показывают такой же характер возрастания теплоемкости, как у Игана и Кемпа, однако они лежат выше и намечают более крутой подъем кривой.

Мы проследили пик теплоемкости у плавления при мерно от 100,5 до 102,7°К (см. таблицу) и получили возрастающие значения от 81 до 380 кал/моль град.

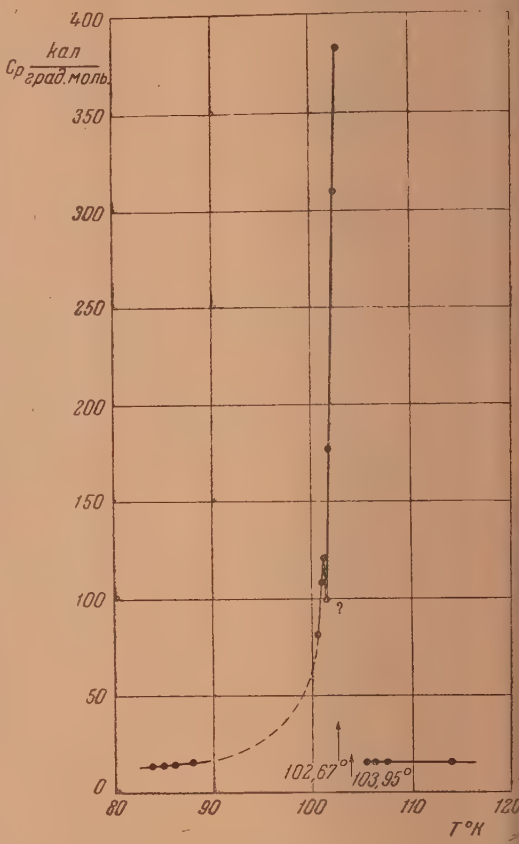


Рис. 5

Вероятно, более резкий подъем теплоемкости, который мы наблюдали, и чрезвычайно высокие значения, полученные значительно ранее «предплавления» Игана и Кемпа, являются результатом большей загрязненности нашего препарата. Точка плавления его снижена и сильно размазана. Нагревы при измерениях не слишком велики, та

Таблица значений теплоемкости этилена в области плавления

T, °K	ΔT°	C_p кал/моль·град.
101,14	0,15	108,2
101,31	0,18	121,0
101,54	0,30	99,6
101,71	0,40	177,0

что нельзя приписать это размазывание конечным ΔT. Все же уверенно утверждать что весь подъем теплоемкости обусловлен загрязнениями, вряд ли можно, не располагая количественными данными о чистоте нашего препарата и препарата Игана и Кем

на. Выпадение одной из точек на пике теплоемкости ($T = 101{,}54°$), может быть, и соответствует реальному существованию максимума до плавления. Однако не имело смысла уточнять измерения, которые не удалось бы истолковать, так как препараты заведомо загрязнены, но без необходимых количественных и качественных данных об этих загрязнениях.

Авторы благодарят О. П. Саморукова, В. И. Колокольникова и Л. Я. Матасову, которые ассистировали при измерениях теплоемкости.

Выводы

1. Построена калориметрическая установка для измерения теплоемкости конденсированных газов при низких температурах.

2. Построена аппаратура для определения массы исследуемого газа путем взвешивания в конденсированном состоянии при низких температурах.

3. Проделано несколько пробных измерений теплоемкости конденсированного этилена, показавших полную удовлетворительность установок. Полученные результаты совпадают с результатами Игана и Кемпа, кроме области, близкой к плавлению.

Академия наук СССР
Иститут физических проблем
им. С. И. Вавилова

Поступила
8.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

. П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская и Б. Н. Самойлов, Журн. физ. химии, 28, 459, 1954.
. А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ, 21, 1303, 1951.
. П. Г. Стрелков, ЖЭТФ, 5, 1502, 1935.
. C. J. Egan a. J. D. Kemp, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1264, 1937.

НАПРЯЖЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСТВОРОВ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ В БРОМИСТОМ ЭТИЛЕ

М. Е. Лернер и О. К. Кудра

В. А. Плотников в 1902 г. впервые показал, что растворы $AlBr_3$ в бро мистом этиле обнаруживают значительную электропроводность [1]. И же было установлено, что кривая зависимости молекулярной электропро водности от разведения в этой системе проходит через минимум. Для объяс нения такого «аномального» характера электропроводности В. А. Плот ников высказал предположение об образовании между $AlBr_3$ и бромисты этилом комплексного соединения, диссоциирующего на ионы по следующе схеме:

$$n\,AlBr_3 + m\,C_2H_5Br = [Al\cdot(n-1)\,AlBr_3\cdot m\,C_2H_5Br]^{+++} + 3\,Br^-.$$

По мере разбавления раствора устойчивость комплекса падает. Обра зуется все больше и больше простых молекул $AlBr_3$ и молекулярная электро проводность уменьшается, доходя до минимума. При дальнейшем ра ведении начинают диссоциировать мономерные молекулы $AlBr_3$, в связ с чем электропроводность после достижения минимума опять повышается

Хорошо объясняя аномальный характер электропроводности, эта сх ма вместе с тем согласуется с возможностью электролитического выделени алюминия из бромэтиловых растворов, которая была доказана В. А. Пло никовым в том же 1902 г. при проведении электролиза с применением угол ного катода.

Успех работы В. А. Плотникова вызвал значительный интерес к неводным раств рам бромистого алюминия и уже в 1904 г. появилась работа Паттена [2], в которой пр повторении аналогичного электролиза был выделен металлический алюминий из 41 раствора $AlBr_3$ в бромистом этиле. Напряжение разложения при этом оказалось ра ным 2,3 V.

Позже электролиз и измерение электродных потенциалов раствора были пров дены Дадье [3]. Измеренное им напряжение разложения $AlBr_3$ в бромистом этиле ра нялось 1,6 V (концентрация раствора не указана). В дальнейшем И. Л. Кацнельсо [4] в концентрированных растворах, а Я. Ф. Меженный [5] в разведенных—нашли н пряжение разложения, равное 2 V.

С целью выяснения молекулярного состояния $AlBr_3$ в бромистом этиле проводили эбулиоскопические определения [6—8], показавшие, что молекулярный вес AlB получается выше теоретического. Если учесть теперь электропроводящие свойст этих растворов, то следует допустить, что диссоциации подвергается комплексное со динение.

Изучая числа переноса в этих растворах, Вертипорох [7] установил, что алюм ний входит как в состав катиона, так и аниона; причем аниону он приписыва состав $AlBr'_4$, а катиону — $Al\,(C_2H_5Br)_n^{+++}$.

Из всего вышеприведенного видим, что вопрос об образовании в бро этиловых растворах $AlBr_3$ комплексного соединения не вызывает сомн ний. Что касается строения комплекса и природы электролитическо диссоциации его,— единого мнения пока нет. Ясно только одно, что мн гие физико-химические и электрохимические исследования свидетельств ют о несомненной сложности содержащихся в растворе ионов.

В то же время приведенные литературные данные показывают, ч напряжение разложения бромэтиловых растворов $AlBr_3$, полученн разными авторами, колеблется в довольно широких пределах (1,6; 2,

2,3V), что, естественно, никак не может быть отнесено за счет простой погрешности опыта. Нам поэтому казалось целесообразным провести дополнительные исследования в этом направлении, тем более что вопрос об электролитическом выделении алюминия из неводных растворов не прекращает интересовать исследователей до самого последнего времени.

Вместе с тем такие объекты, в которых сложные катионы устанавливаются различными методами, представляют значительный интерес для выяснения вопроса: могут ли эти катионы обуславливать появление дополнительных (вторых) потенциалов на $I - V$ кривой.

В настоящей работе были определены напряжения разложения в широких интервалах концентраций в системе $AlBr_3$ — C_2H_5Br при широких же пределах катодных плотностей тока. Это достигалось применением видоизмененной методики снятия $I - V$ кривых, в которой с одним и тем же сравнительно большим анодом комбинировались попеременно катоды разных размеров, начиная от большого, такого же как и анод, и кончая предельно малым «микрокатодом». Такая методика позволяла довольно четко устанавливать появление новых катодных скачков потенциала [9], так как при нанесении на одной и той же диаграмме $I - V$ кривых, полученных при разных размерах катодов, все отклонения при одинаковом размере анода с анодным процессом не связаны, ибо пределы анодных плотностей остаются одними и теми же при всех кривых.

Рис. 1

Исследования производились по обычной схеме снятия $I - V$ кривых в стеклянном сосуде, изображенном на рис. 1. Внизу по бокам сосуда были впаяны симметрично друг против друга две гладкие, вогнутые одинаковые платиновые пластинки с общей площадью 512 мм², служившие анодом. Между этими анодами подключались каждый раз другие катоды с разными поверхностями: 512, 98, 6 и 3,5 мм². Катоды были впаяны в стеклянные пришлифованные к горлышку сосуда пробки.

В схему включался чувствительный вольтметр с ценой деления 0,02 V и гальванометр (Физического института при Ленинградском университете) с внутренним сопротивлением 199 Ω и чувствительностью $0{,}43 \cdot 10^{-6}$ A. По мере надобности гальванометр шунтировался, но шунт всегда сохранялся один и тот же для каждой данной серии $I - V$ кривых.

Бромистый алюминий готовился путем синтеза алюминия с тщательно очищенным бромом. Полученный препарат перегонялся над металлическим алюминием. После вторичной перегонки средние фракции собирались в оттянутые ампулы, которые тотчас же запаивались. Препарат имел вид белоснежной массы.

Бромистый этил тщательно очищался, сушился и дважды перегонялся над свежими порциями хлористого кальция. Средние фракции после вторичной перегонки собирались в оттянутые ампулы и запаивались.

Первые опыты по определению напряжения разложения $AlBr_3$ в бромистом этиле показали, что и в очень разбавленных растворах (с молярным соотношением $\frac{AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0{,}002$) и в более концентрированных растворах (с молекулярным соотношением $\frac{AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0{,}1$) при всех исследованных плотностях тока наблюдаются два подъема $I - V$ кривой, из которых первый отвечает напряжению разложения, близкому к 0,6 V, и второй — к 1,8 V.

Что касается первого напряжения разложения, то оно встречается при всех концентрациях исследованных растворов и, повидимому, связано с разложением ничтожных примесей HBr, образующейся вследствие частичного гидролиза. Так как к разложению самого $AlBr_3$ оно отношения не имеет, мы в дальнейшем на нем останавливаться не будем.

При молекулярном соотношении $\frac{AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0{,}01$ нами кроме 1,8 V было обнаружено еще одно, более высокое напряжение, равное 2,3V.

Этот факт мы не считали случайным и решили более тщательно исследовать ближайшие к этой концентрации растворы. Проведенные измерения показали, что два разных напряжения разложения (1,7 и 2,4 V) наблюдаются и при молекулярном соотношении $\frac{AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0{,}02$. Полученные в этом растворе $I - V$ кривые приведены на рис. 2. Кривая I снята при катоде с поверхностью 98 мм², кривая II — при поверхности катода 6 мм², а кривая III — при 3,5 мм² (поверхность анода, как упоминалось выше, всегда оставалась постоянной и равнялась 512 мм²).

Учитывая литературные указания на увеличение электропроводности бромэтиловых растворов бромистого алюминия со временем [7], мы, с целью облегчения интерпретации природы вторых напряжений разложения, в дальнейшем наряду с концентрацией и плотностью тока принимали во внимание еще и фактор времени. В связи с этим для каждой концентрации производились измерения как сразу по изготовлении раствора, так и на следующий день. Растворы при этом сохранялись в самом сосуде для измерения с притертой пробкой, поверх которой был натянут еще резиновый колпачок. Сосудик помещался в эксикатор. При этом было замечено, что измеренные сразу напряжения разложения в растворах с молекулярным соотношением $\frac{AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0{,}006$ и 0,007 равнялись соответственно 1,8 и 1,6 V. На следующий же день измерения давали в первом растворе 2,3, во втором — 2,2 V. В некоторых отдельных случаях удавалось при этих же концентрациях наряду с первыми напряжениями разложения обнаруживать более высокие вторые напряжения не только на второй день, но и сразу по изготовлении растворов (хотя в этих случаях вторые перегибы отличались плохой воспроизводимостью). На следующий день, как правило, не обнаруживались первые напряжения.

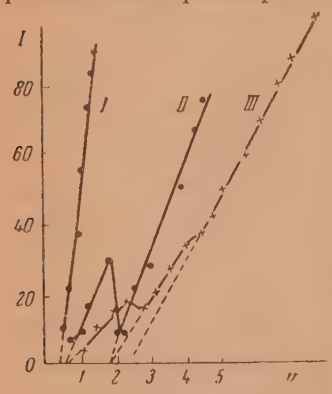


Рис. 2

Полученные значения напряжений разложения в широких пределах концентраций сведены в табл. 1. Как выше упоминалось, при исследовании применялся набор из четырех катодов разных размеров. В табл. 1 в целях экономии места приведены только средние значения напряжений, полученные из нескольких измерений на разных катодах. По этой же причине в таблице не помещались напряжения разложения, отвечающие первому подъему $I - V$ кривых и равные примерно 0,5—0,7 V. Помеченные звездочкой напряжения отличаются плохой воспроизводимостью.

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что в системе $AlBr_3$ — C_2H_5Br имеются два напряжения разложения, которые одновременно сравнительно легко могут быть найдены в области средних концентраций (от молекулярного соотношения $\frac{AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0{,}006$ до 0,02). В более разбавленных растворах наблюдается одно первое напряжение разложения (1,4—1,8 V), в растворах более концентрированных также наблюдается только одно напряжение (2,2—2,5 V), являющееся вторым. С течением времени отмечается вполне определенный сдвиг в сторону преобладания второго напряжения и распространения его в область более разбавленных растворов.

Интересно, что потенциал катода при электролизе этих растворов, найденный Дадье [3], равен — 0,34 V, а Паттеном [2] — 1,1 V, в то время как анодные потенциалы у обоих этих авторов оказались одинаковыми (табл. 2). Полученные результаты вносят ясность в кажущуюся путаницу

Таблица 1

Напряжения разложения растворов $AlBr_3$ в бромистом этиле

Мол. $AlBr_3$ / Мол. C_2H_5Br	Средние величины напряжений разложения, измеренных сразу по изготовлении растворов		Средние величины напряжений разложения, измеренных на следующий день	
	E_1	E_2	E_1	E_2
0,002	1,5	—	1,4	—
0,003	1,5	—	1,5	—
0,006	1,8	—	1,8	2,3*
0,007	1,6	2,1*	—	2,2
0,01	1,8	2,3	1,8*	2,5
0,02	1,7	2,4	—	2,5
0,03	—	2,4	—	2,3
0,05	—	2,2	—	2,2
0,10	—	2,1	—	2,1

* Помеченные напряжения разложения плохо воспроизводимы.

и неувязку таких отдельных литературных источников и показывают, что различие в численных значениях напряжения разложения данных растворов зависит от наличия в них двух разных катодных потенциалов. Между тем каждый из упомянутых выше авторов обнаруживал, повидимому, либо только первый из этих потенциалов, либо — только второй.

Таблица 2

Автор	Потенциал катода	Потенциал анода	Напряжение разложения	
			I	II
Гадье [3]	—0,34	+1,22	1,6	—
Маттен [2]	—1,1	+1,2	—	2,3
Наши данные	—	—	1,4—1,8	2,1—2,5

Что касается природы обнаруживаемых потенциалов, то причина их появления может быть удовлетворительно объяснена с точки зрения схемы электролитической диссоциации, предложенной В. А. Плотниковым, именно: первое напряжение соответствует разряду простых катионов алюминия на катоде и ионов брома на аноде. Второе напряжение разложения связано с наличием в растворе сложных ионов типа $[Al\cdot(n-1)\cdot AlBr_3\cdot mC_2H_5Br]^{+++}$ (см. выше) или типа $[AlBr_2.nC_2H_5Br]^{+}$. Такое объяснение хорошо согласуется с аномальным характером электропроводности и находится в полном соответствии с установленным в настоящей работе расположением первого и второго напряжений в зависимости от концентрации электролита. Оно также согласуется с недавно предложенным А. В. Коршаком и Н. П. Лебедевым составом комплексного катиона для водного раствора хлористого алюминия [10].

Другие объяснения причин возникновения вторых потенциалов для данной системы, по нашему мнению, не пригодны. Объяснение вторых потенциалов разрядом на катоде водорода для случаев неводных растворов вообще исключается. В данной же статье, если в силу незначительного притягивания влаги из воздуха и гидролиза (несмотря на всю тщательность проводимых исследований в смысле полного устранения проникновения влаги) и имело место появление водородных ионов в растворе, то водород выделялся раньше алюминия, а не при найденном нами втором потенциале.

При объяснении причин появления второго потенциала разложением молекул растворителя или теми изменениями, которые происходят у катода при электролизе, равно как и изменениями поверхности самих катодов, второе напряжение должно было бы обнаруживаться в равной мере как в концентрированных, так и в разведенных растворах, тогда как здесь второе напряжение появляется только в сравнительно концентрированных растворах. Помимо этого, такие объяснения нельзя увязать с установленным фактом зависимости обоих напряжений от времени.

Что касается вопроса о наличии простых катионов алюминия в концентрированных растворах, как и наличия комплексных катионов в очень разбавленных растворах, то вследствие существования между ионами динамического равновесия, и те, и другие имеются, конечно, при любой концентрации. Однако фиксировать наличие незначительного количества комплексных катионов в случае разбавленных растворов или простых катионов в концентрированных растворах метод определения напряжений разложений не всегда может.

В заключение считаем целесообразным рассмотреть следующий методический вопрос.

Допустим, мы задались целью определить напряжение разложения $AlBr_3$ в бромистом этиле и для этого обыкновенным методом снятия $I - V$ кривых провели в узком пределе плотностей тока измерение только двух концентраций: 1) раствора с молекулярным соотношением $\frac{AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0{,}02$, для которого напряжение разложения равно 1,7 V, и 2) раствора с молекулярным соотношением $\frac{AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0{,}03$, для которого нашли бы (табл. 1) 2,4 V.

Так как второго напряжения разложения первого раствора 2,4 V обыкновенным методом мы бы не нашли, то получили бы вовсе непонятный («случайный») скачок в величинах напряжений, для двух совершенно близких по концентрации растворов (от 1,7 до 2,4 V). Такой разрыв в величинах действительно нельзя объяснить, исходя из общепринятой (и до сих пор экспериментально не отвергнутой) точки зрения, что в системе $AlBr_3 - C_2H_5Br$ имеется только одно напряжение разложения. Напротив, этот скачок становится уже не случайным, а вполне объяснимым и закономерным явлением, если исходить из данных настоящей работы о том, что речь должна идти о наличии двух разных напряжений разложения, не выявляемых обыкновенным методом снятия $I - V$ кривых.

Выводы

1. Проведено измерение напряжений разложения в бромэтиловом растворе $AlBr_3$ видоизмененным методом снятия $I - V$ кривых.

2. Установлено, что эти растворы обнаруживают два напряжения разложения.

3. Показано, что второе напряжение не связано с разложением растворителя, а соответствует наличию в растворе комплексного иона.

Киевский политехнический институт

Поступила 14.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, ЖРФ-ХО, **34**, 466, 1902.
2. H. Patten, Journ. Phys. Chem., **8**, 548, 1904.
3. Dadieu, Monatsh., **47**, 497, 1926.
4. И. Л. Кацнельсон, Зап. Ін-ту хім., **4**, 393, 1938.
5. Я. П. Меженный, Зап. Ін-ту хім., **4**, 427, 1938.
6. М. И. Коновалов и В. А. Плотников, ЖРФ-ХО, **31**, 1020, 1899.
7. Wohl u. Wertyporoch, Ber., **64**, 1357, 1931.
Wertyporoch, 64, 1369, 1931.
8. С. И. Якубсон, В. М. Думаревская, Зап. Ін-ту хім., 8, 15, 1946.
9. О. К. Кудра, Труды Второй всесоюзной конфер. по теор. и прикл. электрохим., Киев, 1949, стр. 47.
10. В. В. Коршак и Н. Н. Лебедев, Журн. общ. химии, 18, 1766, 1948.

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОРИСТОГО ОКИСНО-МАРГАНЦЕВОГО ЭЛЕКТРОДА МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВОГО ЭЛЕМЕНТА

М. Д. Кочергинский и П. Д. Луковцев

Положительным электродом широко распространенных сухих гальванических марганцево-цинковых элементов является пористый окисно-марганцевый электрод — агломерат, спрессованный из смеси частиц электрохимически активного вещества — двуокиси марганца, а также графита и ацетиленовой сажи, являющихся так называемыми электропроводными добавками.

Исследование поляризации, а также распределения потенциала и тока по толщине агломерата представляет несомненный теоретический и практический интерес, так как позволяет изучать степень срабатываемости отдельных слоев агломерата и выяснить природу потерь напряжения при разряде элемента, что имеет существенное значение для конструирования и расчета источников тока.

Так как еще не имеется твердо установившихся определений относительно пористых электродов, применяемых в химических источниках тока, то в настоящей статье мы будем пользоваться определениями, предложенными впервые В. С. Даниель-Беком [1]. В. С. Даниель-Бек различает потенциал токоотвода, измеренный по отношению к слою электролита, непосредственно прилегающему к внешней поверхности агломерата, который мы будем называть потенциалом агломерата и обозначать E_1, и потенциал токоотвода E, измеренный по отношению к различным точкам электролита внутри пористого электрода.

Разность потенциалов агломерата E_1 и цинкового электрода за вычетом потерь напряжения в слое электролита между агломератом и цинком равна напряжению элемента при его разряде. Разность потенциалов $E - E_1$ равна падению напряжения в порах агломерата. Величина E не совпадает с потенциалом частицы электрохимически активного вещества (двуокиси марганца) φ, измеренным по отношению к электролиту, прилегающему к данной частице. Разность $\varphi - E$ равна омическому падению напряжения на электропроводном «скелете» при прохождении тока от частицы до токоотвода.

При разряде элемента ток проходит внутри агломерата через поверхность раздела твердой и жидкой фаз. Силу этого тока, отнесенную к единице объема агломерата, назовем объемной плотностью поляризующего тока и обозначим j_v. Очевидно, что потенциал φ частиц двуокиси марганца является функцией объемной плотности поляризующего тока j_v в данной точке.

Экспериментальное измерение потенциала φ электрохимически активных частиц вместе с измерением E и E_1 представляет существенный интерес, так как позволяет выяснить роль омических потерь и собственно поляризации частиц MnO_2 в общем снижении потенциала агломерата и вычислить распределение объемной плотности поляризующего тока j_v по толщине агломерата при разряде элемента, если будет известен вид функции: $\varphi = f(j_v)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задача экспериментального измерения потенциала частиц двуокиси марганца была решена посредством одновременного применения металлического (платинового) и электролитического зондов. Металлический зонд, помещенный в какую-либо точку пористого электрода, принимает потенциал электрохимически активных частиц, с которыми он соприкасается. При этом предполагается, что частицы графита и сажи, находящиеся в тесном соприкосновении с частицами электрохимически активного вещества, принимают потенциал последних [2, 3]. Для того чтобы измерить величину потенциала частиц двуокиси марганца и исключить влияние падения

напряжения внутри агломерата при его катодной поляризации, необходимо капилляр стандартного полуэлемента располагать в непосредственной близости от металлического зонда.

Поставив своей задачей исследование поляризации частиц MnO_2, омических потерь и распределения тока по толщине агломерата при катодной поляризации последнего с точки зрения выяснения зависящих от этих факторов потерь напряжения в реальном элементе, опыты проводились в условиях, максимально приближающихся к условиям работы пористого окисно-марганцевого электрода в реальном элементе. Исследовалась поляризация агломерата широко распространенных элементов галетного типа, применяющихся для сборки анодных батарей. Агломераты изготавливались в соответствии с технологией и рецептурой, принятой в промышленности для галетных батарей марки ГАП [4]. Размер агломерата 37 × 47 мм при толщине 6 или 7 мм.

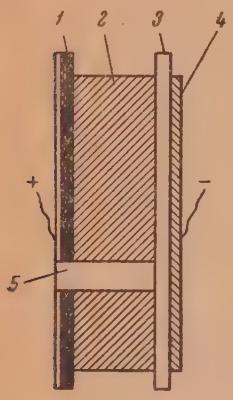


Рис. 1. Схема сборки элемента. *1* — токоотвод от агломерата (цинк с электропроводным слоем), *2* — агломерат, *3* — диафрагма, *4* — цинковый электрод, *5* — канал внутри агломерата

Элемент, собранный по схеме рис. 1, сжимался между двумя текстолитовыми пластинами до достижения постоянного напряжения. В качестве токоотвода от агломерата применялись пластинки листового цинка марки ЦО толщиной 0,4 мм с нанесенным на него электропроводным слоем на основе графита и канифоли толщиной 0,4—0,6 мм.

Непосредственно перед разрядом в агломерате со стороны токоотвода просверливались тексотлитовой трубочкой два канала диаметром 5 мм, через которые внутрь агломерата подводились платиновый и электролитический зонды. Благодаря такому способу подвода зондов наш объект исследования несколько отличался от реального элемента, главным образом благодаря увеличенному доступу кислорода воздуха в агломерат. Но, как известно, в элементах с двуокисью марганца при разряде их до напряжения 1,0 V происходит в основном электрохимическое восстановление двуокиси марганца, и только при более глубоких разрядах следует учитывать возможность ионизации кислорода воздуха.

Схема измерительной установки представлена на рис. 2. Платиновый и электролитический зонды с кончиками диаметром 0,3 мм помещались в двух разных каналах, но на одинаковом расстоянии от внешней поверхности агломерата, т. е. в одной и той же эквипотенциальной плоскости, параллельной токоотводу. Передвижение зондов относительно агломерата и прижимание их к поверхности активной массы осуществлялись при помощи специально сконструированного приспособления, состоявшего из системы рычагов и эксцентриков и позволявшего измерять передвижение зондов в канале с точностью до 0,1 мм.

В качестве стандартного полуэлемента был взят каломельный электрод, залитый тем же самым электролитом, которым увлажнялась агломератная масса. Измерения проводились компенсационным методом с точностью до 0,001 V.

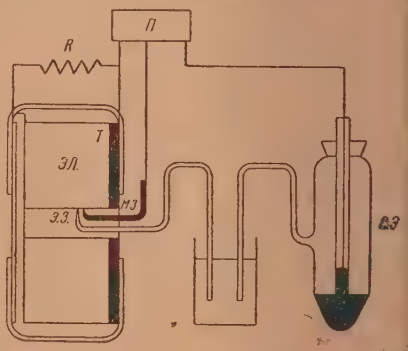


Рис. 2. Схема измерительной установки. *ЭЛ*.—изучаемый элемент; *Э.З.* электролитический зонд; *М. З.* — металлический зонд; *Т* — токоотвод от элемента; *П* — потенциометр; *С. Э.* — стандартный полуэлемент; *R* – сопротивление нагрузки

На рис. 3 представлены результаты измерения потенциала φ частиц двуокиси марганца (разность потенциалов платинового и электролитического зондов) и потенциала токоотвода E (разность потенциалов токоотвода и электролитического зонда) при разряде постоянным током 10 mA и температуре 20° С. Кривые распределения потенциала снимались через определенные промежутки времени в течение 184 час. (разряд элемента до 0,98 V).

При измерениях на холоде весь прибор вместе с электродами сравнения погружался в холодильник, который охлаждался смесью сухого льда и спирта. Передвижение зондов и прижимание их к поверхности частиц MnO_2 осуществлялись системой рычагов, без вынимания прибора из холодильника.

Результаты измерений распределения потенциала φ частиц MnO_2 и потенциала токоотвода

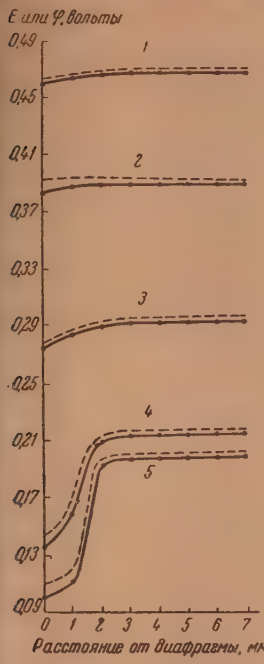


Рис. 3. Распределение потенциала по толщине агломерата при разряде постоянным током 10 mA при температуре +20° С. Сплошные кривые — потенциал токоотвода E, пунктирные кривые — потенциал частиц MnO_2 — φ. Продолжительность разряда: *1* — 40 час., *2* — 64 часа, *3* — 113 час., *4* — 162 часа, *5* — 184 часа

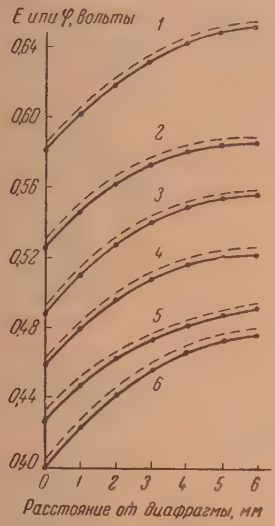


Рис. 4. Распределение потенциала по толщине агломерата при разряде постоянным током 10 mA при температуре —40°С. Сплошные кривые — потенциал токоотвода E, пунктирные кривые — потенциал частиц MnO_2 — φ. Продолжительность разряда: *1* — 2 часа, *2* — 4 часа, *3* — 6 час., *4* — 8 час., *5* — 10 час., *6* — 12 час.

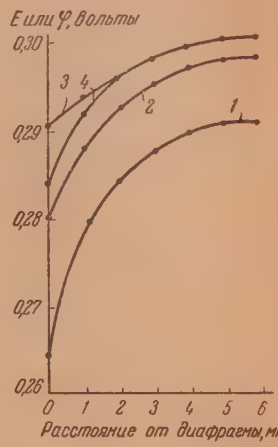


Рис. 5. Распределение потенциала по толщине агломерата при разряде постоянным током 20 mA после разряда элемента в течение 22 час. *1* — потенциал токоотвода под нагрузкой, *2* — потенциал частиц MnO_2 под нагрузкой, *3* — потенциал токоотвода без нагрузки, *4* — потенциал частиц MnO_2 без нагрузки

3 при разряде постоянным током 10 mA при температуре —40° С приведены на рис. 4.

Представляло интерес измерить потенциал φ частиц MnO_2 и потенциал токоотвода E в том случае, когда отсутствует внешний поляризующий ток. Такого рода измерения были проведены после разряда элемента в течение 22 час. постоянным током 20 mA (рис. 5). Из рис. 5 следует, что величина потенциала частиц двуокиси марганца и потенциала токоотвода E без тока имеют значения большие, чем соответствующие значения под током.

В связи с полученными экспериментальными данными необходимо отметить следующее: потенциал частиц двуокиси марганца φ и потенциал токоотвода E, измеренные в точке у токоотвода, должны, вообще говоря, быть равны, так как в этой точке отсутствует искажающее влияние падения напряжения на электропроводном скелете. Наблюдавшаяся же в наших опытах (рис. 3,4 и 5) разница этих величин связана с наличием падения напряжения на электропроводном слое, который применялся в качестве токоотвода от агломерата.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль поляризации частиц двуокиси марганца и омических потерь в порах и на электропроводном скелете в снижении потенциала агломерата

Как было показано В. С. Даниель-Беком [1], эквивалентную схем пористого электрода можно представить в соответствии с рис. 6. Рас смотрим две частицы двуокиси марганца, расположенные на расстояни dx. Частицы двуокиси марганца, имеющие потенциалы φ и $\varphi + d\varphi$, соеди нены между собой электролитом порах с сопротивлением dr_1 и части цами графита, образующими электро проводный скелет с сопротивлени dr_2. Пусть в порах течет ток i_1 и п графитовому скелету ток i_2. В соот ветствии с законом Кирхгофа дл замкнутого контура $abcd$ имеем

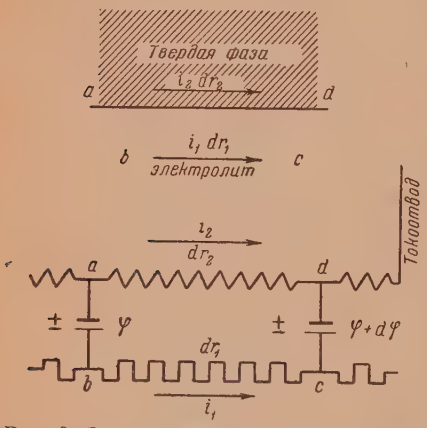


Рис. 6. Эквивалентная схема соединения частиц MnO_2. Сопротивление электропроводного скелета не равно нулю (по В. С. Даниель-Беку)

$$d\varphi = i_1 dr_1 - i_2 dr_2.$$

Интегрируя полученное дифферен циальное уравнение по всей толщин агломерата l, получаем:

$$\varphi_1 - \int_0^l i_2 dr_2 = \varphi_l - \int_0^l i_1 dr_1,$$

где φ_1 — потенциал частиц MnO_2 диафрагмы; φ_l — потенциал части MnO_2 у токоотвода; $\int_0^l i_1\,dr_1$ — падение напряжения в порах агломерата $\int_0^l i_2 dr_2$ — падение напряжения на электропроводном скелете.

Очевидно, что потенциал агломерата E_1 меньше потенциала φ_1 части двуокиси марганца, находящихся на поверхности агломерата, на вели чину падения напряжения на графитовом скелете $\int_0^l i_2 dr_2$. Отсюда следует что левая и правая части последнего равенства равны E_1, т. е.

$$E_1 = \varphi_1 - \int_0^l i_2 dr_2; \qquad (1$$

$$E_1 = \varphi_l - \int_0^l i_1 dr_1. \qquad (2$$

Из экспериментальных данных величина падения напряжения н электропроводном скелете вычисляется как разность ординат пунктирно и сплошной кривых (разность потенциалов частиц MnO_2 и токоотвода) Падение напряжения в порах между любыми двумя точками вычисляетс как разность потенциалов токоотвода в этих точках.

Как следует из рис. 3, падение напряжения на электропроводно скелете даже в конце разряда (через 184 часа) составляет всего окол

0,006 V. Так как к этому времени потенциал агломерата изменился на $\Delta E_1 = 0{,}698$ V, то падение напряжения на электропроводном скелете от общих потерь в соответствии с равенством (1) составляет всего 0,86%. Таким образом основное изменение потенциала агломерата происходит за счет изменения потенциала частиц двуокиси марганца.

Отметим, что падение напряжения на внешних участках электропроводного скелета (рис. 3 и 5) больше, чем на участках электропроводного скелета, расположенных ближе к токоотводу. Повидимому, объяснение этого экспериментального факта заключается в том, что электропроводный скелет по мере разряда увеличивает свое сопротивление, и так как плотность поляризующего тока во внешнем слое больше, чем во внутренних слоях, то и увеличение сопротивления электропроводного скелета во внешних слоях больше.

Из экспериментальных данных на основе равенства (2) можно вычислить удельный вес падения напряжения в порах агломерата и изменения потенциала частиц двуокиси марганца на поверхности токоотвода φ_l в общем изменении потенциала агломерата ΔE_1 после прохождения через агломерат различных количеств электричества. Полученные результаты для случая разряда постоянным током 10 mA при температурах + 20 и —40° С сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Разряд током 10 mA при температуре 20°С; E_1 начальное равно 0,8 V

Количество прошедшего электричества в амперчасах	0,4	0,64	1,13	1,62	1,84
Изменение потенциала агломерата ΔE_1 в вольтах	0,344	0,420	0,526	0,664	0,698
Изменение потенциала частиц MnO_2 на токоотводе $\Delta\varphi_l$ в вольтах	0,332	0,405	0,504	0,584	0,602
Снижение E_1 за счет потерь напряжения в порах					
в вольтах	0,012	0,015	0,022	0,080	0,096
в процентах	3,5	3,6	4,2	12,0	13,7

Таблица 2

Разряд током 10 mA при температуре —40°С; E_1 начальное равно 0,75 V

Количество прошедшего электричества в амперчасах	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
Изменение потенциала агломерата ΔE_1 в вольтах	0,170	0,224	0,266	0,296	0,320	0,346
Изменение потенциала частиц MnO_2 на токоотводе $\Delta\varphi_l$ в вольтах	0,098	0,160	0,196	0,228	0,254	0,282
Снижение E_1 за счет потерь напряжения в порах						
в вольтах	0,072	0,064	0,070	0,068	0,066	0,064
в процентах	42,5	28,5	26,0	23,0	20,5	18,5

Как следует из табл. 1 при температуре +20° С имеет место рост потерь напряжения в порах как по величине, так и в процентном отношении к снижению потенциала частиц двуокиси марганца. Но все же основное изменение потенциала агломерата происходит за счет изменения потенциала частиц двуокиси марганца (86,3% в конце разряда). При темпера-

туре —40° С омические потери напряжения в порах значительно выше, чем при комнатной температуре в случае отдачи элементом одинакового количества электричества. Но все же в конце разряда омические потери в порах составляют всего 18,5% от общего снижения потенциала агломерата, и основное изменение потенциала происходит за счет изменения потенциала частиц двуокиси марганца. Интересно отметить, что в противоположность разряду при комнатной температуре омические потери в порах при —40° С в процентном отношении к поляризации частиц двуокиси марганца уменьшаются по мере разряда.

Измеряемое в данных опытах изменение потенциала частиц двуокиси марганца обусловлено как изменением состава электролита (например, его pH), соприкасающегося с частицами, так и изменением состава (обеднение кислородом) поверхностного слоя двуокиси марганца, причем, как было показано одним из нас [5], снижение потенциала частиц двуокиси марганца в основном происходит за счет изменения состава твердой фазы.

Приведенные на рис. 3 экспериментальные данные показывают, что в конце разряда особенно сильно увеличивается наклон кривых распределения потенциала в слоях, прилегающих к диафрагме. Это обстоятельство указывает на увеличение сопротивления в порах поверхностного слоя агломерата, что связано с выпадением в осадок основных солей цинка и «закупоркой» пор. Последний результат согласуется с наблюдающейся визуально цементацией поверхности агломерата.

На кривых распределения потенциала обращает на себя внимание изменение хода кривых после длительной работы элемента. Так после разряда в течение 162 и 184 час. наблюдается перегиб кривых, причем падение потенциала на первом миллиметре агломерата становится меньше, чем на втором. Это явление, вероятно, можно объяснить начинающимся растворением осадка в порах. Действительно, из литературных данных [6] известно, что во внешних слоях агломерата pH увеличивается не так сильно, как во внутренних слоях. Последнее связано с диффузией в агломерат образующегося на отрицательном электроде $ZnCl_2$, который имеет кислую реакцию. Подкисление электролита в порах внешнего слоя агломерата и вызывает некоторое растворение ранее образовавшегося осадка.

Экспериментальные данные по распределению потенциала внутри агломерата во время разряда и в отсутствие нагрузки, представленные на рис. 5, позволяют сделать ряд дополнительных заключений о работе агломерата. Представляет интерес тот факт, что потенциал частиц двуокиси марганца в отсутствие тока оказывается на определенном участке агломерата ниже, чем потенциал токоотвода, измеренный в той же точке, в то время как при поляризации внешним током наблюдается обратное явление. Это связано с тем, что частицы двуокиси марганца, расположенные ближе к диафрагме, будучи разряжены при поляризации в большей степени, имеют меньший потенциал, чем частицы, расположенные в глубине агломерата.

Так как частицы в агломерате соединены между собой электропроводным скелетом, то между ними возникает ток, направленный от частиц с бо́льшим потенциалом к частицам с меньшим потенциалом, т. е. в этом случае по электропроводному скелету проходит ток, имеющий противоположное направление току при катодной поляризации агломерата. В результате потенциал токоотвода оказывается выше потенциала частиц двуокиси марганца на величину падения напряжения на электропроводном скелете $\int_0^l i_2 dr_2$. Разность потенциалов частиц двуокиси марганца и токоотвода (кривые *3* и *4*) по мере продвижения внутрь агломерата уменьшается.

Это уменьшение разности $\varphi - E$ связано, во-первых, с уменьшением

различий в степени разряженности частиц двуокиси марганца, что уменьшает величину тока между частицами, и, во-вторых, с тем, что внутри агломерата электропроводный скелет уже не имеет повышенного сопротивления, существование которого и вызывает разницу между кривыми *3* и *4*. Таким образом после отключения внешнего поляризующего тока в агломерате возникает ток, который стремится выравнять потенциалы различных слоев агломерата, восстанавливая менее разряженные частицы двуокиси марганца и окисляя более разряженные.

О распределении тока внутри агломерата

При разряде потенциал частиц двуокиси марганца является функцией времени разряда и объемной плотности поляризующего тока, т. е. $\varphi_{частиц} = f(t, j_v)$.

Как видно из приведенных выше экспериментальных данных, в любой момент времени потенциал частиц двуокиси марганца у диафрагмы меньше, чем во внутренних слоях. Отсюда следует, что и объемная плотность поляризующего тока j_v выше у диафрагмы, чем во внутренних слоях.

В некоторых случаях при φ частиц MnO_2 = const зависимость между объемной плотностью поляризующего тока j_v и временем разряда t устанавливается эмпирической формулой Г. Г. Морозова [7]: $tj^n = K$, где n и K — некоторые постоянные величины. Определив время, которое необходимо для разряда частиц MnO_2 до одинакового потенциала φ, из формулы Г. Г. Морозова можно найти силу поляризующего тока, проходящего через любую частицу или слой агломерата. Для вычислений удобно представить потенциал каждого слоя агломерата в зависимости от времени, т. е., по существу, вычертить разрядные кривые агломерата по слоям.

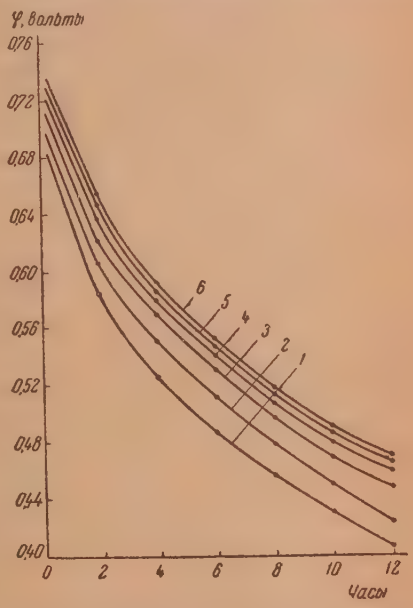


Рис. 7. Разрядные кривые агломерата по слоям. Разряд на постоянный ток 10 mA при температуре —40° С. *1* — слой, прилегающий к диафрагме; *2*, *3*, *4*, *5* — внутренние слои агломерата, *6* — слой, прилегающий к токоотводу (толщина каждого слоя 1 *мм*)

Расчет распределения объемной плотности поляризующего тока был проведен для случая разряда при температуре —40° С. Соответствующие разрядные кривые (агломерат был разбит на 6 слоев толщиной 1 мм) представлены на рис. 7. Применяя формулу Г. Г. Морозова к любым двум слоям и разделив полученные выражения друг на друга, получаем:

$$\frac{j_1}{j_2} = \sqrt[n]{\frac{t_2}{t_1}}.$$

Пользуясь соотношениями полученного типа и учитывая, что сумма всех токов j_v равна току нагрузки (10 mA), мы рассчитали распределение тока, представленное на рис. 8. Расчет проводился для разряда всех шести слоев агломерата до одинакового потенциала 0,46 V, значение константы n было принято равным двум.

Сохранение стационарного распределения потенциала при температуре —40° С (рис. 4) в течение длительного времени позволяет применит для вычисления распределения тока дифференциальное уравнение, вы веденное В. С. Даниель-Беком [1]

$$j_v = \varkappa_1 \sigma_1 \frac{d_2 E}{dx^2}, \qquad (3$$

где $\varkappa_1$ — удельное сопротивление электролита в порах (принимаетс постоянным); σ_1 — площадь поперечного сечения всех пор; E — потенциа токоотвода; x — расстояние от диафрагмы

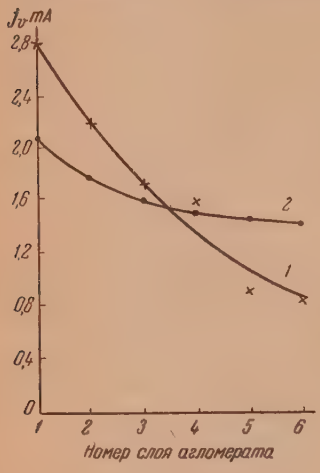


Рис. 8. Распределение объемной плотности тока j_v внутри агломерата при разряде на 10 mA и температуре —40° С. *1* — расчет по формуле (3), *2*— расчет на основе разрядных кривых агломерата по слоям

Расчет по этому уравнению проводилс на основе кривой распределения потенциала полученной по средним данным для всех кри вых, снятых в течение 12 час.*

Хотя распределение тока, полученное обо ими методами, как это видно из рис. 8, и н совпадает, но кривые имеют одинаковый х рактер и показывают, что агломерат сраба тывает с поверхности быстрее, чем во вну ренних слоях. Более высокое значение об емной плотности поляризующего тока в внешних слоях агломерата и пониженное в внутренних, получаемое по уравнению (3 повидимому, обусловлено большей величин $\varkappa_1 \sigma_1$ для внешнего слоя агломерата, т. е. св зано с неучетом изменения сопротивлени электролита в порах.

В связи с полученными результатами остав вимся на некоторых работах американских исслед вателей. Колеман [9] в своих работах необоснова но предполагая, что в начальной стадии разря потенциал всех частиц MnO_2 одинаков, пришел ошибочному выводу о распределении плотности пол ризующего тока с минимумом в середине агломерат Неправильность предположения о постоянстве п тенциала частиц вытекает из рассмотрения эквив лентной схемы пористого электрода. Действительно, применяя закон Кирхгофа внешнему слою агломерата (рис. 6) толщиной dx, при условии постоянства потенциа φ частиц MnO_2 получаем

$$(i_2 + i_2 + \ldots + i_{n-1})\, dr_1 = i_n\, dr_2,$$

где $i_1, i_2, \ldots, i_{n-1}$—поляризующие токи, проходящие через все слои, кроме внешне слоя, i_n — поляризующий ток через внешний слой. Очевидно, что $i_1 + i_2 + \ldots + i_{n-1} > i_n$; кроме того, сопротивление электролита dr_1 больше сопротивления электр проводного скелета dr_2. Таким образом написанное выше равенство, полученное п предположении постоянства потенциала частиц MnO_2, является физически не обос ванным. Экспериментальные данные, которые якобы подтверждают теоретические пр посылки Колемана, были получены Колеманом на грубых моделях и, повидимом не могут быть целиком перенесены на реальные пористые электроды.

Кехун и Хейс [6] предложили считать мерой срабатываемости агломерата в гл бину изменение pH в различных зонах агломерата. Однако на изменение pH в пор

---

* В. С. Даниель-Бек [1] считает, что в случае наличия диффузионного пот циала в порах (что может иметь место в агломерате марганцево-цинковых элемент в уравнении (3) вместо $\frac{d^2E}{dx^2}$ необходимо брать $\frac{d^2E}{dx^2} \pm \frac{d^2\pi}{dx^2}$, где π — диффузионный п тенциал в порах. Однако можно показать в совершенно общем виде, что сумма всех ди фузионных потенциалов, возникающих при измерении dE, равна нулю. Для этого обходимо учесть возникновение диффузионного потенциала между электролитом поре и электролитом в электролитическом зонде (см., например, [8]).

агломерата оказывают влияние не только продукты электрохимической реакции, идущей на положительном электроде элемента, но и диффузия внутрь агломерата продуктов, образующихся на отрицательном электроде (хлористый цинк). Поэтому судить по изменению pH о степени срабатываемости агломерата в глубину затруднительно.

В заключение остановимся на практическом значении равномерного распределения тока. Как было показано выше, падение напряжения на электропроводном скелете $\int_0^l i_2\,dr_2$ мало, и им можно пренебречь по сравнению с изменением потенциала частиц двуокиси марганца на поверхности агломерата. Отсюда из равенства (1) получаем $E_1 = \varphi_1$. Из последнего равенства следует, что время разряда всего агломерата до определенного потенциала и частиц двуокиси марганца на поверхности агломерата до этого же потенциала равны. Потенциал φ_1 определяется величиной поляризующего тока, протекающего через частицы MnO_2 на поверхности агломерата. Величина этого тока может быть определена, если известен коэффициент неравномерности распределения тока k, т. е. отношение объемной плотности поляризующего тока на поверхности агломерата к средней объемной плотности тока: $k = \frac{j_v}{j_{v\,\text{ср}}}$. При равномерном распределении тока время разряда агломерата, исходя из формулы Г. Г. Морозова, будет равно $t = \frac{K}{(j_{v\,\text{ср}})^n}$. Если же ток будет распределяться неравномерно, то для времени разряда получаем $t = \frac{K}{(j_{v\,\text{ср}})^n k^n}$. Таким образом время разряда до определенного потенциала в случае неравномерного распределения тока уменьшается в k^n раз по сравнению с равномерным распределением тока. Для рассмотренного выше случая разряда при температуре —40° С коэффициент неравномерности распределения тока оказался равным 1,25 (в случае расчета на основе разрядных кривых агломерата по слоям). Таким образом из-за неравномерного распределения тока по толщине агломерата полезная отдача элемента уменьшается в 1,56 раз, если значение константы n принять равным двум.

ВЫВОДЫ

1. Предложен экспериментальный метод одновременного измерения потенциала частиц двуокиси марганца, падения напряжения в порах и на электропроводном скелете пористого окисно-марганцевого электрода (агломерата).

2. Измерено распределение потенциала по толще агломерата марганцево-цинкового элемента при комнатной температуре и —40° С.

3. Показано, что снижение потенциала агломерата при разряде элемента обусловлено главным образом снижением потенциала частиц двуокиси марганца, а не омическими потерями напряжения в порах агломерата.

4. Проведен расчет распределения объемной плотности поляризующего тока по толщине агломерата.

5. Указано на необоснованность выводов Колемана [9], а также Кекуна и Хейса [6] относительно распределения объемной плотности поляризующего тока по толщине агломерата.

6. Рассмотрено практическое значение равномерного распределения тока в агломерате.

Поступила
16.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Даниель-Бек. Журн. физ. химии, 22, 697, 1948.
2. A. Keller. Zs. Elektrochem., 37; 342, 1931.
3. Е. М. Кучинский и Б. В. Эршлер. Журн. физ. химии, 20, 539, 1946.
4. В. Г. Сочеванов. Гальванические элементы. Госэнергоиздат, 1951, стр. 219.
5. П. Д. Луковцев, Диссертация, Институт физической химии АН СССР, Москва, 1953.
6. N. C. Cahoon a. G. W. Heise, Trans. Electrochem., Soc., 94, 214, 1948.
7. Г. Г. Морозов, и С. А. Гантман, Химические источники тока для питания средств связи, Воениздат, 1949, стр. 85.
8. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951, стр. 280.
9. J. J. Coleman, Trans. Electrochem. Soc., 90, 445, 1946; Journ. Electrochem. Soc., 98, 26, 1951.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ КУЛОМЕТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИНОЛИНА, ИЗОХИНОЛИНА И ХИНАЛЬДИНА НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

*А. Г. Стромберг и Т. М. Маркачева**

Число электронов z, принимающих участие в восстановлении одной молекулы органического вещества на ртутном капельном электроде**, можно определять из основных уравнений полярографии. Однако применение этих уравнений связано с определенными ограничениями. Для определения числа электронов z из уравнения Ильковича для диффузионного тока нужно знать коэффициент диффузии исследуемого вещества в данном растворе. Но численные значения коэффициентов диффузии веществ в растворах при данной концентрации индифферентного электролита для многих органических веществ отсутствуют. И как раз, наоборот, полярографический метод является одним из наиболее простых и удобных методов определения коэффициента диффузии вещества из уравнения Ильковича, если известно число электронов z. Уравнение волны может дать правильное значение для числа электронов z только в случае обратимых электродных процессов, т. е. для таких процессов, в которых наиболее замедленной стадией является доставка вещества к поверхности электрода (диффузия, замедленная диссоциация молекул или другие кинетические затруднения). Но, как известно, процесс восстановления большинства органических молекул на ртутном капельном электроде является необратимым. Поэтому расчет числа электронов z по уравнению волны является ненадежным.

В последнее время в печати опубликовано несколько работ по определению числа электронов z при помощи кулометрических методов. Метод определения числа электронов на большом ртутном электроде разработал Лингейн [1]. Число электронов z вычисляется путем деления количества электричества, прошедшего через электролизер (в фарадеях), на количество восстановленного вещества (в молях). Количество прошедшего электричества определяется при помощи газового (кислородно-водородного) кулометра. Электролиз ведется при постоянном контролируемом потенциале ртутного катода до полного восстановления всего вещества. Нужное значение потенциала ртутного катода устанавливается при помощи полярографического метода с ртутным капельным электродом. Кулометрический метод для аналитических целей был усовершенствован далее и развит М. Т. Козловским, А. И. Ляхом и А. А. Журавлевой. Недостатком этого метода является его длительность, некоторая сложность аппаратуры и необходимость систематического контроля за потенциалом катода.

Значительно более удобным и простым для определения числа электронов z является метод полярографической кулометрии, использованный в последние годы рядом авторов. М. Б. Нейман, Т. А. Петуховская, А. В. Рябов и Е. М. Шеянова [2] предложили использовать многокапельный ртутный электрод для определения числа электронов, участвующих в восстановлении молекулы бромоформа и бромукусной кислоты, и, одновременно, для выяснения вопроса об участии связи $\equiv C - Br$ в процессе восстановления вещества на ртутном электроде. Количество электричества определяется путем умножения средней силы тока (предельного тока) на время. Число молей восстановленного вещества определяется по уменьшению предельного тока. Объем электролита 80 мл. В работе С. Г. Майрановского и М. Б. Неймана [3] опыт проводился с обычным ртутным капельным электродом в объеме электролита 1 мл. В течение 4 час.

---

* В экспериментальной части работы принимала участие Г. А. Иванова

** В дальнейшем будем сокращенно писать: «число электронов z».

высота волны за счет электролиза (без учета гидролиза сульфохлорида) уменьшается на 15%. Количество прошедшего электричества определяется путем графического интегрирования по графику зависимости предельного тока от времени. Число молей восстановленного вещества вычисляется по уменьшению предельного тока.

Дальнейшее развитие метод полярографической кулометрии получил в работе Джильберта и Райдила [4]. Эти авторы разработали микроаппаратуру для проведения электролиза на ртутном капельном электроде из объема электролита 0,3 мл. В таком маленьком объеме электролита предельный ток уменьшается на $^1/_3$ за 1,5 часа. Эти авторы упростили также метод расчета. Число электронов z определяется из углового коэффициента прямой в координатах логарифм предельного тока и время. О необратимости электродного процесса можно судить по виду полярографической волны после опыта. В работе Богана, Мейтс, Петерса и Стуртеванта [5] также разработана аппаратура для полярографической кулометрии. Авторами разработана электрическая схема для автоматического определения количества электричества, прошедшего через микроэлектролизер с ртутным капельным электродом. Недостатком метода в таком виде является сложность предложенной авторами электрической схемы.

В данной работе предлагается новая конструкция микроэлектролизера с ртутным капельным электродом и измененный метод расчета числа электронов z в методе полярографической кулометрии. При помощи этого метода определено число электронов z, участвующих в восстановлении хинолина, изохинолина и хинальдина на ртутном капельном электроде. На основе полученных значений числа электронов z предложены уравнения для электродных реакций, протекающих при восстановлении этих веществ на ртутном капельном электроде, и формулы для продуктов восстановления. Мы остановили свой выбор на этих трех веществах в связи с тем, что ранее нами разработан полярографический метод определения хинолина и изохинолина в хинолиновых фракциях каменноугольных смол с предварительным отделением хинальдина.

Полярографическим изучением хинолина занимались М. К. Щенникова и И. А. Коршунов [6]. Эти авторы получили для хинолина в различных буферных растворах с pH от 2,9 до 9,6 полярограммы с числом волн от одной (в кислых растворах) до четырех (в нейтральных растворах).

ДВА СПОСОБА РАСЧЕТА ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ

Сущность метода полярографической кулометрии для определения числа электронов z, принимающих участие в электродном процессе при реагировании одной молекулы вещества на ртутном капельном электроде, состоит в том, что на опыте получают, как уже отмечалось выше, зависимость предельного тока от времени и по этим опытным данным вычисляют величину z.

Число молей вещества, прореагировавших в 1 сек. на электроде, дается уравнением

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{I}{zF} 10^{-6}, \tag{1}$$

где I — предельный ток в микроамперах; $F = 96500$ кулон — постоянная Фарадея; t — время в секундах. Число молей (N) вещества в электролизере равно

$$N = vc \cdot 10^{-6}, \tag{2}$$

где v — объем электролита в электролизере в миллилитрах; c — концентрация вещества в миллимолях на литр. По уравнению Ильковича

$$I = kc, \tag{3}$$

где k — коэффициент пропорциональности, который определяется из начальных концентрации (c_0) и предельного тока (I_0)

$$k = I_0 / c_0. \tag{4}$$

Комбинируя эти четыре уравнения вместе, получим

$$-\frac{dI}{I} = \frac{I_0}{zFvc_0}\,dt. \qquad (5)$$

Отсюда получаем выражение для вычисления числа электронов по первому способу:

$$z = \frac{I_0}{Fvc_0}\,l, \qquad (6)$$

где

$$l = -\frac{I}{dI/dt} = \text{const}. \qquad (7)$$

Геометрический смысл величины l на графике в координатах I и t ясен из рис. 1 (кривая *1*). Величина l должна быть постоянной при проведении касательных к кривой в точках, соответствующих разным моментам времени.

Интегрируя уравнение (5), получим

$$\lg\frac{I_0}{I} = \frac{1}{k}\,t, \qquad (8)$$

где

$$k = \frac{2{,}3zFvc_0}{I_0}. \qquad (9)$$

Отсюда *

$$z = \frac{(I_0/c_0)\,k}{222\cdot 10^3\cdot v}. \qquad (10)$$

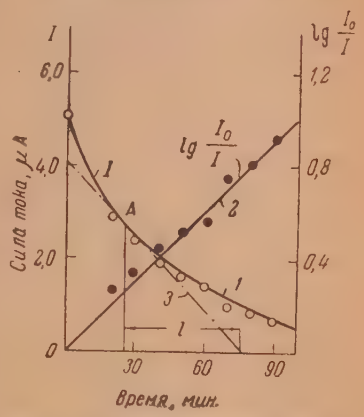


Рис. 1. Графики зависимости предельного тока (кривая *1*) и $\lg(I_0/I)$ (кривая *2*) от времени для раствора $0{,}11\cdot 10^{-3}$ *M* бензохинона в 0,1 *M* KCl; объем раствора 0,6 мл

Величина k, необходимая для вычисления числа электронов z по второму способу, определяется графически, как котангенс угла прямой в координатах $\lg\frac{I_0}{I}$ и t (время в секундах, предельный ток в любых единицах; всего удобнее подставлять его значение в делениях шкалы) (рис. 1, кривая *2*). Если время на графиках выражено в минутах (рис. 1), то найденные из графиков значения l или k нужно умножить на 60.

Сделаем оценку продолжительности электролиза для восстановления половины исходного вещества в зависимости от различных факторов. После небольших преобразований получаем из уравнений (8), (9) и (10):

$$t = \frac{2{,}3zF\lg(I_0/I)}{k_D\cdot 60}\,\frac{v}{L}\ \text{мин.}, \qquad (11)$$

---

* Если к индиферентному электролиту в электролизере добавляется известное число молей (N) вещества, то подставляя это число молей из формулы (2) в (10), получим

$$z = \frac{I_0 k\cdot 10^{-6}}{0{,}222N} \qquad (10а)$$

При этом точный объем электролита в электролизере даже не требуется знать. В данной работе исследуемые вещества добавляются в виде спиртового раствора (по весу) к раствору индиферентного электролита в электролизере. При таком методе работы по формуле (10а) считать удобнее.

где $k_D L = k'$; $k_D = 605 z D^{1/2}$ — константа диффузионного тока; D — коэффициент диффузии в см^2/сек., $L = m^{2/3}\tau^{1/6}$ — характеристика капельного электрода; m — масса ртути, вытекающая из капилляра в 1 сек., в мг/сек. τ — период капания в секундах.

Для многих органических веществ коэффициент диффузии в водных растворах равен $D \approx 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ см^2 сек$^{-1}$. и константа диффузионного тока равна $k_D = 3$. Принимая $z = 2$ и $\lg \frac{I_0}{I} = \lg 2 = 0{,}301$, получим

$$t = 740 \frac{v}{L}$$

(v — объем электролита в миллилитрах).

Таким образом, продолжительность электролиза существенно зависит от объема электролита, который подвергается электролизу, и от характеристики капилляра. Для обычных капилляров, применяемых в полярографии, с периодом капания 2—3 сек. под давлением столба ртути около 30 см характеристика капилляра равна $L \approx 2$. Если объем электролита $V = 0{,}5$ мл, то продолжительность электролиза составит $t = 740 \cdot 0{,}5/2 = 185$ мин. ≈ 3 часа. Пользуясь капиллярами большего диаметра с периодом капания 1—2 сек. под давлением столба ртути около 5 см ($L = 4$) и уменьшая объем электролизера до $v = 0{,}3$ мл, можно сократить продолжительность электролиза до 1 часа. Существенно отметить, что концентрация вещества в растворе, как видно из приведенных выше уравнений, не имеет значения для продолжительности электролиза, так как предельный ток пропорционален концентрации ($I/c = k' =$ $=$ const). Поэтому при конструировании аппаратуры для определения числа электронов z методом полярографической кулометрии существенно предусмотреть применение возможно меньшего объема электролита, подвергаемого электролизу, для сокращения продолжительности опыта. Концентрация же вещества в растворе, как указывалось, не влияет на продолжительность электролиза. Концентрацию вещества в растворе нужно выбирать такой, чтобы только выполнялись условия пропорциональности между концентрацией вещества и высотой полярографической волны.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА РАБОТЫ

Конструкция электролизера, применяемого нами в работе, изображена на рис. 2. Исследуемый раствор (0,5 мл) наливается в трубку *1* диаметром 5—6 мм и длиной 8 см. Анодом служит насыщенный каломельный электрод *2*, соединенный с трубкой *1* перемычкой *3*, заполненной 3%-ным раствором агар-агара (приготовленным на приблизительно полунасыщенном растворе хлористого калия). Катодом служит ртутный капельный электрод, капилляр которого *4* вставляется сверху на резиновой пробке в трубку *1*. Нужно следить, чтобы кончик капилляра был расположен по возможности в центре раствора и чтобы его расположение не менялось в течение электролиза, так как в столь маленьком объеме электролита стенки сосуда оказывают некоторое влияние на скорость диффузии вещества к электроду. Это влияние стенок трубки проявляется заметным образом, когда кончик капилляра располагается вплотную к стенке трубки. Для поддержания постоянства уровня ртути в верхнем резервуаре *5* капельного электрода в него опрокидывается колбочка *6*, заполненная ртутью, которая краями своего горлышка только касается поверхности ртути. Для уменьшения продолжительности электролиза в работе применяются довольно широкие, быстро капающие капилляры с характеристикой: m от 10 до 14 мг/сек.; τ от 0,4 до 0,5 сек.; L от 4 до 5 мг$^{2/3}$ сек.$^{-1/2}$.

Для удаления ртути, вытекающей в течение электролиза из капилляра, служит сосуд 7, соединенный с нижней частью трубки *1* перемычкой. Лишняя ртуть постепенно вытекает из прибора через боковой патрубок в трубке *7*.

Электролизер включается в цепь полярографа. Нами применялся визуальный полярограф конструкции одного из авторов [7] с зеркальным гальванометром типа М-21 и чувствительностью 10^{-9} А/мм/м.

Опыт проводится следующим образом. В сухой электролизер наливается сухая ртуть до тех пор, пока лишняя ртуть не начнет вытекать через патрубок в трубке *7*. Затем при помощи микропипетки в электролизер вносится точно отмеренный объем индиферентного электролита (0,5—0,6 мл) и в трубку *1* вставляется тонкая оттянутая в капилляр трубка для продувания водорода. В пробке имеется небольшая прорезь

для выхода газа. Водород продувается через электролит в течение 2—3 мин. для удаления кислорода воздуха из электролита и из пространства в трубке *1* над электролитом. После этого капиллярная трубка с водородом быстро вынимается и одновременно вставляется капилляр ртутного капельного электрода. Для удаления из раствора индиферентного электролита остатков кислорода, а также случайных загрязнений, этот раствор подвергается предварительной «проработке». Для этого на электролизер подается напряжение, при котором впоследствии будет вестись основной опыт (от —1,2 до—1,7 V относительно насыщенного каломельного электрода в зависимости от природы исследуемого вещества), и ведется электролиз до тех пор, пока сила тока не упадет до величины, соответствующей току заряжения при данном потенциале (десятые доли микроампера). Для определения величины остаточного тока замечаются показания гальванометра при двух потенциалах (до волны и после волны), величина которых устанавливается из предварительного опыта с данным веществом. После этого капилляр вынимается, снова вставляется трубка с водородом, и в токе водорода в электролит добавляют 1—2 капли раствора искомого вещества в 50% (по объему) спирте. Количество добавленного раствора определяется по убыли веса сосуда со спиртовым раствором вещества. Снова вставляется капиллярный электрод, на электролизер подается требуемое напряжение и проводится основной опыт в течение 1—2 час., пока сила предельного тока не уменьшится приблизительно в 1,5—2 раза.

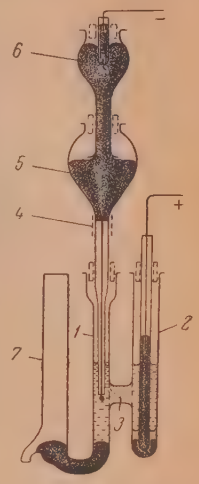


Рис. 2. Электролизер для определения числа электронов методом полярографической кулометрии

По мере протекания процесса восстановления концентрация вещества в растворе уменьшается и соответственно уменьшается предельный ток. Это уменьшение предельного тока отмечается через определенные промежутки времени по шкале гальванометра вначале через 10 мин., а затем реже. Вслед за каждым замером проверяется постоянство остаточного тока перед волной, для чего потенциал на короткое время уменьшается на соответствующую величину. При нормальном протекании электролиза с необратимым восстановлением органического вещества это показание гальванометра (перед волной) остается в течение опыта постоянной величиной. После опыта зарисовывается волна исследуемого вещества для суждения о степени обратимости данной волны. Для определения высоты волны из полученной на опыте с веществом разности показаний гальванометра при двух потенциалах (до и после волны) вычитается разность показаний гальванометра при тех же потенциалах, полученная в опыте с остаточным током.

Хинолин, изохинолин и хинальдин, применяемые для исследования, предварительно сушились над свежепрокаленной твердой щелочью и затем перегонялись. Чистота продуктов проверялась по удельному весу и по коэффициенту преломления.

Все соли для индиферентных электролитов предварительно перекристаллизовывались. Аммиак перегонялся. Опыты проводились в трех буферных растворах: 1) ацетатный буфер (pH 4,7); 0,1 *M* уксусная кислота, 0,1 *M* ацетат натрия и 0,1% желатина в 50% спирте; 2) фосфатный буфер (pH 7,4); 0,15 *M* однозамещенный фосфат калия, 0,1 *M* бура и 0,1% желатина в 50% спирте; 3) аммиачный буфер (pH 9,9); 0,1 *M* аммиак, 0,1 *M* хлористый аммоний и 0,1 % желатина в 50% спирте. В нашей предыдущей работе с целью улучшения вида волн при проведении полярографического анализа добавлялось 0,1% желатины. Поэтому в данной работе мы продолжали работать с тем же содержанием желатины.

Исходные растворы хинолина, изохинолина и хинальдина готовятся путем добавления двух капель соответствующего вещества к 10 мл 50% спиртового раствора. Для опытов по полярографической кулометрии, как указывалось выше, берутся две капли этого раствора на 0,5 мл индиферентного электролита.

Все численные значения потенциалов в тексте, в таблицах и на рисунках приведены в вольтах относительно насыщенного каломельного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика работы и аппаратура проверены нами на примере бензохинона (рис. 1), для которого известно, что в процессе восстановления на ртутном капельном электроде участвуют два электрона на одну молекулу вещества. Кривые *1* и *2* на рис. 1 построены по опытным данным для бензохинона. Состав раствора для электролиза: $0{,}11 \cdot 10^{-3}$ *M* бензохинон и 0,1 *M* хлористый калий. Как видно из рисунка, на графике в координатах $\lg (I_0/I)$ и t точки хорошо располагаются на прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 1, кривая *2*). Из графика находим угловой коэффициент пря-

мой: $k = 6{,}0 \cdot 10^3$; отношение $I_0/C_0 = 5{,}24/0{,}11 = 46{,}8$ μA мМ$^{-1}$л; объем электролита 0,6 мл Подставляя эти данные в формулу (10), получим

$$z = \frac{(I_0 / c_0)\, k}{222 \cdot 10^3 v} = \frac{46{,}8 \cdot 6 \cdot 10^3}{222 \cdot 10^3 \cdot 0{,}6} = 2{,}1 \approx 2.$$

Таким образом, расчет по формуле (10) дает значение $z = 2$ для числа электронов, принимающих участие в электродном процессе на одну молекулу бензохинона, в соответствии с литературными данными. Это является подтверждением правильности применяемой нами методики.

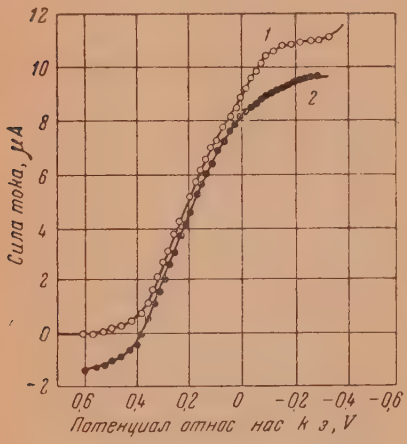


Рис. 3. Полярограмма бензохинона в фосфатном буфере (pH 7,4). Кривая *1* — до электролиза; кривая *2* — после электролиза

Как известно, бензохинон обратимо восстанавливается на ртутном капельном электроде. Поэтому на полярограмме бензохинона после электролиза (рис. 3) получается, как и следовало ожидать, одна общая анодно-катодная волна такой же высоты, как исходная катодная волна, т. е. высота анодной волны равна уменьшению высоты катодной волны.

После этого мы применили метод полярографической кулометрии к изучению процесса восстановления хинолина, изохинолина и хинальдина на ртутном капельном электроде в трех буферных растворах с pH 4,7; 7,4 и 9,9. Результаты опытов представлены на рис. 4. Все опыты повторялись по два-три раза. Как видно из рис. 4, во всех изученных случаях большинство точек удовлетворительно располагается на прямой линии в координатах $\lg(I_0/I)$ и t.

Вычисленные по этим опытным данным из формулы (10) числа электронов z, принимающих участие в восстановлении одной молекулы хинолина, изохинолина и хинальдина, приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что во всех случаях в электродном процессе принимают участие по два электрона на одну молекулу вещества. При этом на полярограммах в 8 случаях имеется только одна необратимая волна, и в случае хинальдина в фосфатном буфере имеются две волны (рис. 6, 7 и 8).

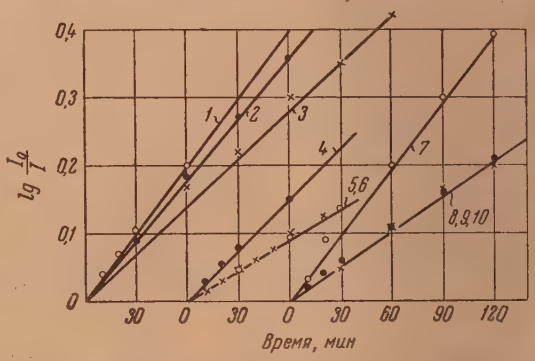


Рис. 4. Графики зависимости $\lg(I_0/I)$ от времени в ацетатном, фосфатном и аммиачном буферах. Кривые *1*, *2* и *3* — для хинолина; кривые *4*, *5* и *6* — для изохинолина; кривые *7*, *8*, *9* и *10* — для хинальдина (кривая *8* — для первой волны хинальдина в фосфатном буфере)

На необратимость электродного процесса указывает угловой коэффициент волны (табл. 1), а также вид полярограммы после электролиза (рис. 5). В случае обратимого электродного процесса угловой коэффициент волны для процесса с участием двух электронов (в координатах $\lg \frac{i}{1-i}$ и φ) должен быть равен 0,0296, а отношение величины 0,059 к угловому коэффициенту волны должно быть равно двум, т. е. числу электронов z. Но из табл. 1 видно, что

Таблица 1

Вещество	pH	$N \cdot 10^6$ молей	i_ε μA	$k \cdot 10^{-3}$ сек.	z	φ вольты	$\varphi_{1/2}$ вольты	b вольты	$\frac{0,059}{b}$	k_D $\frac{\text{μA л·сек.}^{1/2}}{\text{мМ мг}^{2/3}}$	$D \cdot 10^7$ см² сек.⁻¹
Хинолин	4,7	0,29	7,6	18,8	2,2	—1,26	—1,06	0,086	0,69	0,60	2,4
	7,4	0,37	7,6	20,0	1,9	—1,50	—1,35	0,10	0,59	0,96	6,3
	9,9	0,54	9,5	25,7	2,0	—1,56	—1,44	0,069	0,85	0,78	4,1
Изохинолин	4,7	1,30	13,1	40,0	1,8	—1,44	—1,30	0,11	0,54	1,72	20,0
	7,4	1,61	34,2	24,0	2,2	—1,70	—1,48	0,14	0,42	1,52	16,0
	9,9	0,51	7,1	37,0	2,3	—1,72	—1,59	0,072	0,82	0,79	4,3
Хинальдин	4,7	0,30	6,4	18,5	1,8	—1,30	—1,14	0,12	0,49	0,88	5,3
	7,4 а	1,54	11,2	34,0	1,1	—1,40	—1,30	0,051	1,12	—	—
	7,4 б	0,48	7,1	34,3	2,3	—1,60	—1,46	0,080	0,74	0,82	4,6
	9,9	2,47	28,4	36,0	1,9	—1,60	—1,51	0,057	1,04	0,89	5,4

угловой коэффициент волны во всех случаях превышает теоретическое значение (0,0296), а отношение $0,059/b$ получается от 0,5 до 1,1 для разных волн, вместо теоретического значения два.

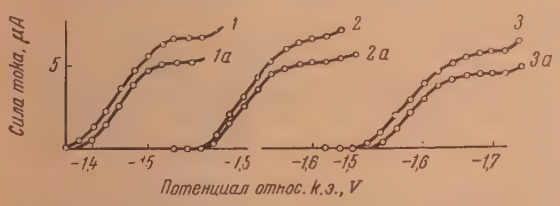


Рис. 5. Полярограммы хинолина, хинальдина и изохинолина в аммиачном буфере. Кривые *1*, *2* и *3* — до электролиза; кривые *1а*, *2а* и *3а* — после электролиза

Как видно из рис. 5, на полярограммах всех трех веществ в аммиачном буфере после электролиза отсутствует анодная волна окисления продукта восстановления обратно в исходное вещество. В двух других электролитах анодная волна также отсутствует, что позволяет заключить о необратимости электродного процесса.

При рассмотрении табл. 1* обращает на себя внимание малая величина константы диффузионного тока (k_D) для хинолина, изохинолина и хинальдина во всех трех буферных растворах, а также малая величина соответствующих коэффициентов диффузии, вычисленных по этому значению константы диффузионного тока по формуле:

$$D = (k_D / 605 \cdot 2)^2.$$

* Значения k'_D и D, приведенные в табл. 1, получены из опыта с медленно капающим капилляром (τ = 2—3 сек.), для которого коэффициент k' в уравнении $I = k'c$ имеет теоретическое значение, даваемое уравнением Ильковича для диффузионного тока. В опытах по полярографической кулометрии мы применяли быстро капающие капилляры (τ = 0,4—0,5 сек.) для которых коэффициент k' в несколько раз превышает теоретическое значение, как показано в ряде работ [9]. Поэтому вычисленные из этих опытов кажущиеся значения k, D оказываются в несколько раз больше действительных.

Малое значение константы диффузионного тока связано, очевидно, с тем, что в наших опытах в растворе находилась желатина в большой концентрации (0,1%). Это должно было увеличить вязкость раствора, уменьшить

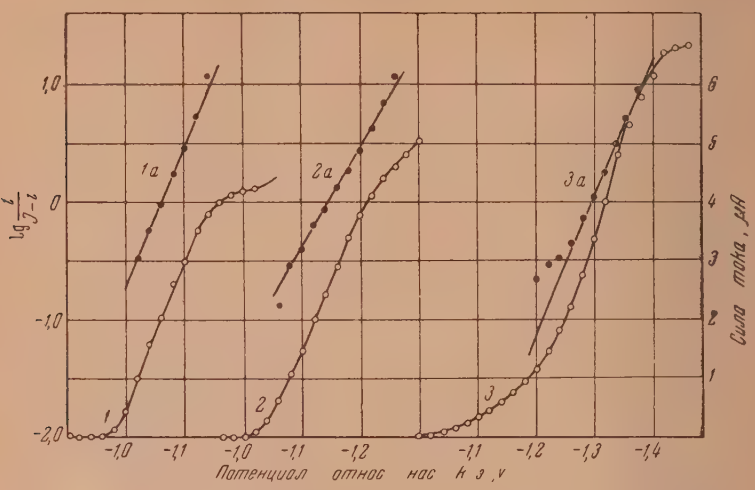


Рис. 6. Полярограммы в ацетатном буфере. Кривая *1* — $2{,}2\cdot10^{-3}$ *M* хинолин; *2* — $1{,}89\cdot10^{-3}$ *M* хинальдин; *3* — $1{,}22\cdot10^{-3}$ *M* изохинолин. Кривые *1a*, *2a* и *3a* — в координатах $\lg\frac{i}{I-i}$ и φ

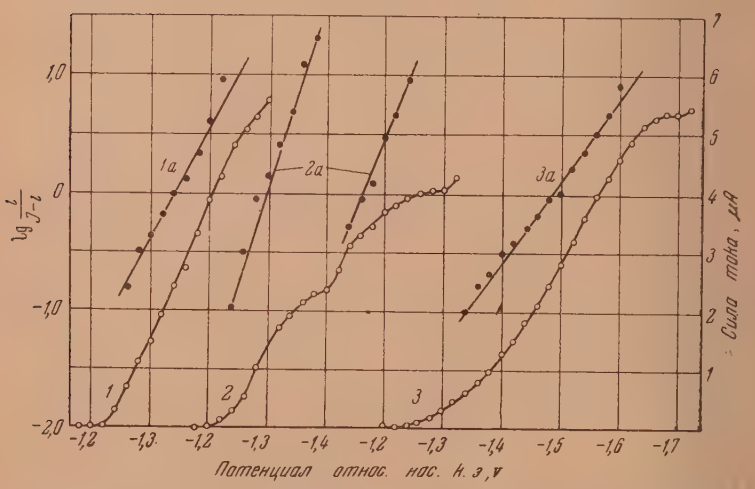


Рис. 7. Полярограммы в фосфатном буфере. Кривая *1* — $2{,}18\cdot10^{-3}$ *M* хинолин; *2* — $1{,}76\cdot10^{-3}$ *M* хинальдин; *3* — $1{,}1\cdot10^{-3}$ *M* изохинолин. Кривые *1a*, *2a* и *3a* в координатах $\lg\frac{i}{I-i}$ и φ

коэффициент диффузии изучаемых веществ в растворе, и, следовательно, замедлить доставку вещества к поверхности электрода. Кроме того, желатина является поверхностно-активным веществом. Адсорбция желатины на поверхности электрода может заметно влиять на полярографические волны, как показано в работах М. А. Лошкарева, А. А. Крюковой [10], а также в работе одного из авторов данной статьи [11].

Найденное нами при помощи метода полярографической кулометрии число электронов z, принимающих участие в электродном процессе на одну молекулу вещества, позволяет сделать некоторые выводы о механизме электродной реакции, протекающей на ртутном капельном электроде, и о составе продуктов восстановления. Очевидно, что во всех случаях восстанавливается связь =C=N по уравнению:

$$=C=N-+2H^{+}+2e=\equiv C-NH-+H.$$

При этом один атом водорода присоединяется к атому азота, а другой

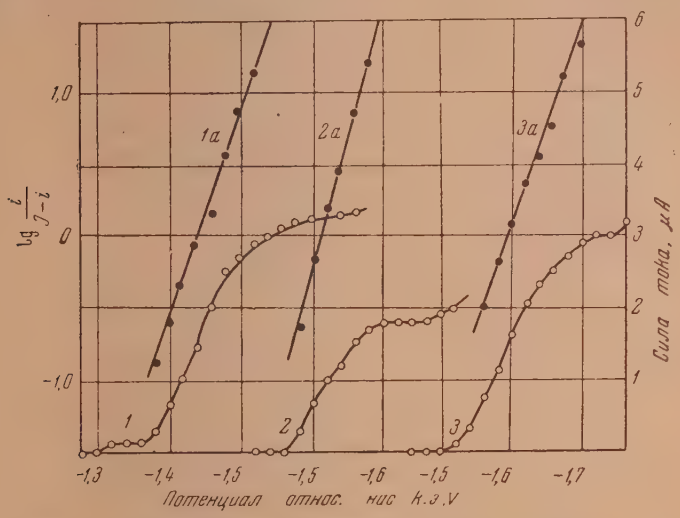
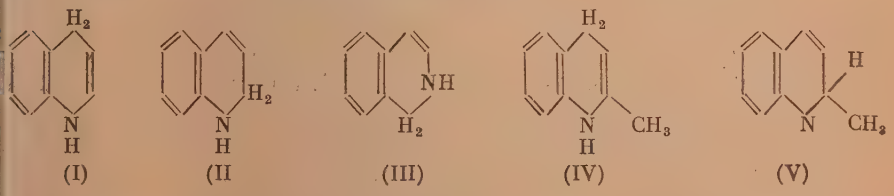


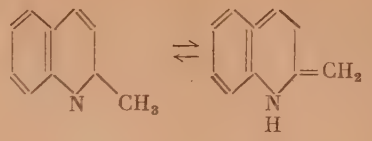
Рис. 8. Полярограммы в аммиачном буфере. Кривая *1* — $2{,}14\cdot10^{-3}$ *M* хинолин; *2* — $1{,}86\cdot10^{-3}$ *M* хинальдин; *3* — $2{,}4\cdot10^{-3}$ *M* изохинолин. Кривые *1a*, *2a* и *3a* в координатах $\lg\frac{i}{I-i}$ и φ

атом водорода может присоединиться или к атому углерода в α-положении, или к атому углерода в γ-положении. В связи с этим продуктами восстановления хинолина на ртутном капельном электроде являются 1,4-дигидрохинолин (I) или 1,2-дигидрохинолин (II); продуктом восстановления хинальдина являются 1,4-дигидрохинальдин (IV) или 1,2-дигидрохинальдин (V); продуктом восстановления изохинолина может быть только 1,2-дигидроизохинолин (III):



Появление двух волн на полярограмме хинальдина в фосфатном буфере можно объяснить или двухступенчатым восстановлением, или же наличием в растворе двух таутомерных форм вещества. Ряд соображений говорит о том, что, повидимому, появление двух волн в данном случае связано с наличием двух таутомерных форм. Во-первых, из химической формулы хинальдина видно, что только это соединение из числа трех

изученных нами соединений может иметь две таутомерные формы — первую (а) и вторую (б):



(а) (б)

В кислой среде преобладает первая форма (а), а в щелочной среде — вторая форма (б). Наличие двух таутомерных форм у хинальдина под-

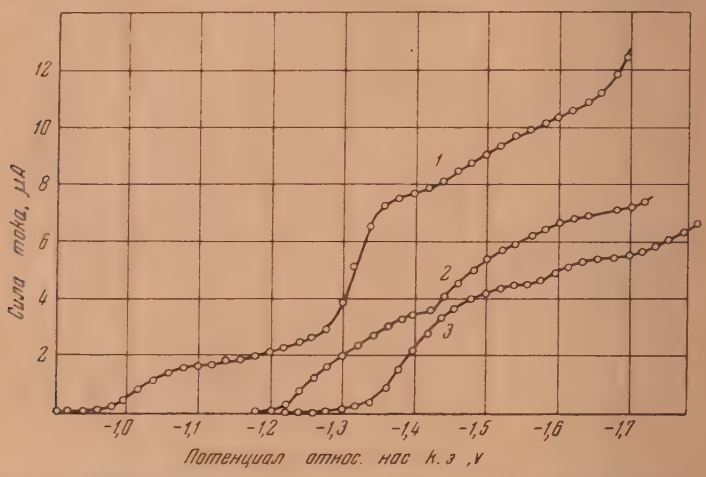


Рис. 9. Полярограммы хинальдина в фосфатных буферах различного состава. Кривая *1* — pH 6,2; *2* — pH 7,4; *3* — pH 8,3.

тверждается также и литературными данными [8]. Кроме того, наши опыты показали, что небольшое изменение pH раствора приводит к изменению соотношения высот обеих волн при постоянстве суммарной высоты обеих волн (рис. 9). Из рисунка видно, что при pH 6,2 первая волна значительно меньше второй волны; при pH 7,4 обе волны имеют приблизительно одинаковую высоту и при pH 8,3 высота первой волны значительно превосходит высоту второй волны. При pH 9,9 в растворе находится практически только вторая форма (б), а при pH 4,7 (кислый раствор) в растворе находится только первая форма (а). Этим и объясняется, что в ацетатном и аммиачном буферах хинальдин дает по одной волне, а в фосфатном буфере (pH 7,4) — две волны. При pH 7,4 обе таутомерные формы находятся приблизительно в равных количествах. Первая волна соответствует восстановлению на электроде первой формы (а), а вторая волна — второй формы (б).

Вычисление числа электронов путем подстановки в формулу (10) общей концентрации хинальдина в растворе дает значение $z = 1$ (см. табл. 1). Но если учесть, что концентрация восстанавливаемой первой формы (первая волна) при pH 7,4 равна приблизительно половине общей концентрации вещества в растворе (на что указывает одинаковая высота обеих волн), то станет ясно, что в формулу (10) нужно подставлять в 2 раза меньшую концентрацию; при этом из расчета получим $z = 2$.

Другое объяснение появлению двух волн на полярограммах органических соединений в нейтральных растворах дают М. К. Щенникова и И. А. Коршунов [6]. Эти авторы предполагают, что в электродной ре-

акции с органическим веществом могут участвовать как ионы водорода, так и молекулы воды, причем эти реакции протекают при различных потенциалах. В кислых растворах, по мнению этих авторов, должен протекать преимущественно электродный процесс с участием ионов водорода, в щелочных растворах — с участием молекул воды, а в нейтральных растворах оба процесса протекают приблизительно с одинаковой скоростью, и на полярограмме должны быть две волны. Действительно, для хинальдина мы наблюдали две волны, именно, в нейтральном растворе. Но если считать объяснение М. К. Щенниковой и И. А. Коршунова правильным, то остается неясным, почему отсутствуют в наших опытах две волны на полярограммах хинолина и изохинолина в фосфатном буфере (при pH 7,4).

Из рис. 6, 7 и 8 и табл. 1 следует, что полученные нами данные для хинолина не согласуются с результатами работы М. К. Щенниковой и И. А. Коршунова [6]. В настоящее время еще трудно сказать, что является причиной таких больших расхождений. Возможно, что причина заключается в том, что мы проводили свои опыты при содержании в растворе 0,1% желатины и 50% (объемных) спирта, а М. К. Щенникова и И. А. Коршунов проводили опыты при отсутствии в растворе желатины и при содержании в растворе менее 5% спирта. Во всяком случае из наших опытов со всей определенностью следует, что для всех трех изученных нами веществ (хинолина, изохинолина и хинальдина) в интервале pH раствора от 4,7 до 10 в электродном процессе участвуют всегда только два электрона на одну молекулу вещества, и никоим образом не 4 и не 10 электронов, как это следует из расчетов М. К. Щенниковой и И. А. Коршунова по уравнению Ильковича.

В заключение подведем итоги преимуществам метода полярографической кулометрии перед другими методами. По сравнению с обычным кулометрическим методом преимущество метода полярографической кулометрии состоит в том, что значительно упрощается аппаратура и методика работы и сокращается продолжительность электролиза. Конструкция электролизера, предложенного нами, по существу не отличается от обычного полярографического электролизера. Электрическая схема представляет собой обычный визуальный полярограф, причем не требуется никаких дополнительных приборов или аппаратов (например кулометров). В методе полярографической кулометрии обеспечивается постоянство потенциала капельного электрода во время электролиза; не требуется проводить электролиз до конца, а достаточно выделить 20—30% вещества из раствора. Количество выделенного вещества устанавливается легко по уменьшению высоты предельного тока во время электролиза.

По сравнению с обычными полярографическими расчетами (по уравнению диффузионного тока и по уравнению волны) метод полярографической кулометрии имеет то преимущество, что вычисление числа электронов z по этому методу значительно более точно и надежно, так как не требуется знание коэффициента диффузии вещества в растворе и не имеет значения степень обратимости электродного процесса.

Кроме того, отметим еще два преимущества полярографической кулометрии. При правильном проведении опыта точки на графике в координатах $\lg (I_0/I)$ и t должны располагаться на прямой линии, проходящей через начало координат. Если, начиная с некоторого момента времени, точки отклоняются от прямой, то эти точки не нужно принимать во внимание, как ошибочные, при расчете числа электронов по второму способу. По виду полярограммы после опыта (зарисованной после электролиза в кулометрическом электролизере) можно судить о степени обратимости электродного процесса. Если электродный процесс обратим, то на полярограмме появляется анодная часть волны; вся волна как бы опускается вниз. Если электродный процесс необратим, то анодная волна или совсем отсутствует, или может быть сильно сдвинута по потенциалу в положи-

тельную сторону. Угловой коэффициент волны также указывает на обратимость или необратимость электродного процесса.

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая конструкция электролизера для полярографической кулометрии, и предложен измененный способ расчета числа электронов z, участвующих в электродной реакции восстановления одной молекулы органического вещества.

2. При помощи метода полярографической кулометрии определено число электронов z, участвующих в восстановлении одной молекулы хинолина, изохинолина и хинальдина в трех буферных растворах с pH растворов 4,7; 7,4 и 9,9. Во всех девяти случаях это число электронов оказалось равным двум.

3. В случае хинальдина в фосфатном буфере (pH 7,4) наблюдаются две волны. Вероятной причиной появления этих двух волн является таутомерия.

4. Обсуждены преимущества метода полярографической кулометрии перед другими методами для определения числа электронов z, принимающих участие в электродном процессе при реагировании одной молекулы вещества на ртутном капельном электроде.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
22.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lingane, Journ. Amer. Chem. Soc., **67**, 1917, 1945.
2. М. Б. Нейман, Т. А. Петуховская, А. В. Рябов и Е. М. Шеянова, Завод. лабор., **15**, 1277, 1949.
3. С. Г. Майрановский и М. Б. Нейман, ДАН, **79**, 85, 1951.
4. G. Gilbert a. E. Rideal, Trans. Farad. Soc., **47**, 396, 1951.
5. S. Bogan, L. Meites, E. Peters a. J. Sturtevant, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 1584, 1951.
6. М. К. Щенникова и И. А. Коршунов, Журн. физ. химии, **22**, 503, 1948.
7. А. Г. Стромберг и И. Е. Быков, Завод. лабор. **14**, 1880, 1948.
8. F. Bergstrom, Chem. Rev., **35**, 77, 1944.
9. J. Lingane a. B. Loveridge, Journ. Amer. Chem. Soc., **66**, 1425, 1944; **68**, 395, 1946; **72**, 438, 1950. W. MacNevin a. E. Balis, Journ. Amer. Chem. Soc., **65**, 660, 1943; L. Meites a. Th. Meites, Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 3686, 1950.
10. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **23**, 209, 221, 1949; ДАН, **72**, 919, 1950. Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **21**, 365, 1947, Завод. лабор., **14**, 511, 639, 1948.
11. А. Г. Стромберг, М. С. Гутерман, Журн. физ. химии, **27**, 993, 1953.

К ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК ТИПА BiF_3

В. А. Жданов и Пак Ен-бо

В предыдущих работах [1] и [2] были рассмотрены задачи об устойчивости решеток АВ типов CsCl и NaTl в предположении, что частицы, образующие решетки, взаимодействуют по закону центральных сил. Были найдены условия взаимодействия частиц, благоприятствующие образованию этих структур. В настоящей работе мы ставим задачу аналогичного исследования условий реализации решеток AB_3 типа BiF_3. Как известно, эти решетки построены на основе решетки АВ типа NaTl и отличаются от нее тем, что из четырех гранецентрированных решеток, образующих решетку типа NaTl, только одна занята частицами А, а остальные три — частицами В (рис. 1). Исследование условий реализации решеток типа BiF_3 позволяет выяснить некоторые особенности сил связи, приводящие к этой структуре. Существенное значение для выяснения условий реализации решеток типов CsCl, NaTl и BiF_3 имеет сопоставление результатов, полученных для каждого из этих типов в отдельности.

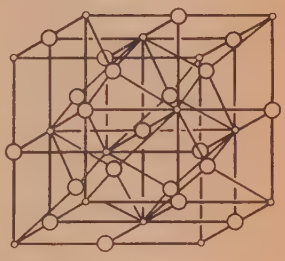


Рис. 1. Структура типа BiF_3

Рассмотрение решетки типа BiF_3 проведено в полной аналогии с рассмотрением решетки типа NaTl, и поэтому мы ограничимся здесь лишь краткими пояснениями проведенного расчета и приведением окончательных формул.

Энергию взаимодействия частиц в решетке, как и прежде [1], выбираем в виде

$$\varphi_{ik} = \frac{mn\varphi_0}{n-m}\left\{-\frac{1}{m}\left(\frac{r_0}{r_{ik}}\right)^m + \frac{1}{n}\left(\frac{r_0}{r_{ik}}\right)^n\right\}, \tag{1}$$

где i, k — номера частиц, r_{ik} — расстояние между ними, m, n, φ_0, r_0 — параметры закона взаимодействия. Различие между частицами сводим к различию параметров φ_0 и r_0, а именно: а) взаимодействие частиц АА, ВВ и АВ определяется параметрами r_0, αr_0, $\frac{1}{2}(1+\alpha)r_0$ («геометрическое» различие) и б) взаимодействие частиц АА, ВВ, АВ определяется параметрами φ_1, φ_2, φ_3 («энергетическое» различие), причем в обоих случаях остальные параметры для всех трех пар частиц имеют одинаковое значение.

Уравнения равновесия и модули упругости выражаются формулами (11) и (12) [1], причем теперь

$$\Delta_{44} = 2\,\frac{\langle 1,23\rangle^2}{\langle 12\rangle - \langle 22\rangle}. \tag{2}$$

В случае «геометрического» различия частиц

$$F_{n+k}^{(\alpha\beta\gamma)} = \left\{1+\alpha^n - 2\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^n\right\}S_{f,\,n+k}^{(\alpha\beta\gamma)} + \left\{2\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^n + 2a^n\right\}S_{b',\,n+k}^{(\alpha\beta\gamma)}; \tag{3}$$

$$A_n^{(12)} = 2\alpha^n \gamma_{f-s,\,n};$$

$$A_n^{(22)} = \alpha^n \gamma_{s+b'-2f,\,n} - \left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^n \gamma_{s-b',\,n};$$

$$A_n^{(123)} = 2\left\{\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^n - \alpha^n\right\} S_{i,\,n+4}^{(1/2\,1/2\,1/2)}(n+2) \qquad ($$

(в [1] в коэффициенте $A_n^{(123)}$ пропущен множитель $n+2$).

В случае «энергетического» различия частиц нужно выражения $1+\alpha$, α^n, $\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^n$ соответственно заменить на $2\gamma+1$, $2\gamma_2$, 1, где

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - 1, \ \gamma_1 = \frac{\varphi_1}{2\varphi_3}, \ \gamma_2 = \frac{\varphi_2}{2\varphi_3},$$

и в p_0 заменить φ_0 на φ_3.

Естественно, что при $\alpha = 1$, $\gamma = 0$, т. е. когда все частицы одинаков формулы для решетки типа BiF_3 и для решетки типа NaTl совпада между собой (и с формулами для одноатомной объемноцентрированн кубической решетки).

Условия устойчивости решетки попрежнему имеют вид

$$c_{11} + 2c_{12} > 0, \ c_{11} - c_{12} > 0, \ c_{44} > 0. \qquad ($$

3. На рис. 2 представлены зависимости $c_{11} - c_{12}$ и c_{44} от α (при $\gamma_1 = \gamma_2 = {}^1/_2$), показывающие, что для $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$ «геометрическое» различ частиц является фактором, не благ приятным для устойчивости р шетки типа BiF_3. Однако в обла ти значений α, близких к единиц отрицательные значения $c_{11} -$ сравнительно невелики, поэтом можно считать, что решетка ти BiF_3 должна характеризоват значениями α, близкими к един це. Это подтверждается пример решеток Fe_3Al и Cu_3Al, для кот рых отношение «металлически кристаллохимических радиусо примерно равных α [1], равно 0,8 [3]. Качественно аналогичные в воды имеют место и для случ $\alpha > 1$.

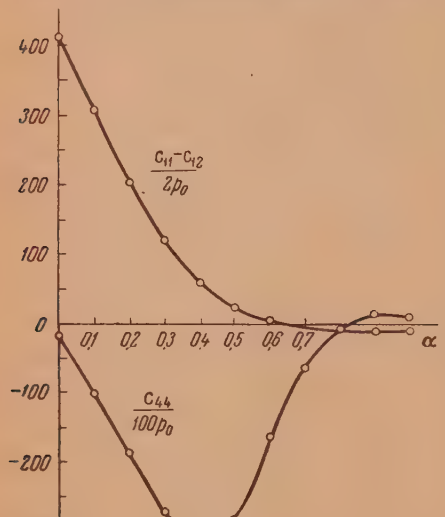


Рис. 2. Зависимость $c_{11} - c_{12}$ и c_{44} от α

Остальные условия устойч вости (5) выполняются для всех зн чений α, и поэтому графическ представление их не существенн

Результаты исследования усто чивости решетки в зависимости «энергетического» различия част приведены на рис. 3 (для случая $\alpha = 1$). На рис. 3 на плоскости γ γ_2 штриховкой выделена область устойчивости решетки, ограниченн кривыми $c_{11} - c_{12} = 0$ и $c_{44} = 0$. Остальные условия устойчивости выпо няются во всем положительном квадрате плоскости γ_1, γ_2.

Как видно из рис. 3, при $\alpha = 1$ устойчивые решетки AB_3 типа Bi будут иметь место, когда $\varphi_1 > 6\varphi_3$, $0{,}6\varphi_3 < \varphi_2 < 3{,}4\varphi_3$. Таким образ энергетическим условиям, благоприятствующим устойчивости решетки A

типа BiF_3, будет значительно большее значение параметра φ_1, взаимодействия пар AA по сравнению с параметрами φ_2 и φ_3 взаимодействия пар BB и AB (т. е. «энергия связи» пар AA больше «энергии связи» пар BB и AB). Отклонение α от единицы, повидимому, приведет к сужению области устойчивости решеток типа BiF_3.

4. Рассмотрим теперь условия реализации решеток типов CsCl, NaTl и BiF_3 совместно.

«Геометрические» различия частиц являются благоприятным фактором для образования решетки типа CsCl [2] и не благоприятным для образования решеток типа NaTl [1] и BiF_3.

Влияние параметров «энергетического» различия частиц по устойчивости этих решеток удобно прослежить, сопоставив их области устойчивости на плоскости γ_1, γ_2. Такое сопоставление проведено на рис. 4 для $\alpha = 1$.

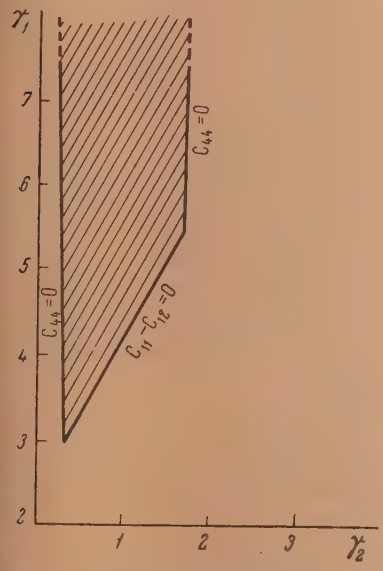


Рис. 3. Область устойчивости решетки типа BiF_3

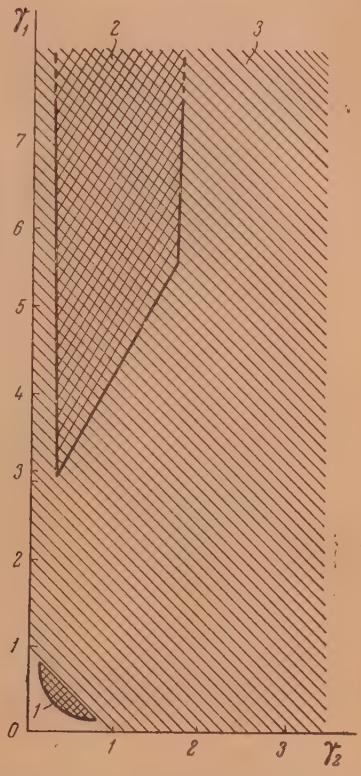


Рис. 4. Области устойчивости решеток: *1* — типа NaTl, *2* — типа BiF_2, *3* — типа CsCl

Из рис. 4 следует, что наиболее широкой областью устойчивости обладает структура типа CsCl. В этой области $\varphi_1 + \varphi_2 > 2\varphi_3$, т. е. «энергия связи» пар AB меньше среднего от энергий связи пар AA и BB.

Область устойчивости решеток типа NaTl своеобразно «дополняет» часть устойчивости решеток типа CsCl. Условия, при которых решетки типа NaTl устойчивы — это условие $\varphi_{11} + \varphi_{12} < 2\varphi_{12}$, т. е. «энергия связи» пар AB больше среднего от «энергий связи» пар AA и BB [1].

Условия, при которых является устойчивой решетка типа BiF_3,— это большая «энергия связи» пар AA по сравнению с «энергией связи» пар AB и BB.

Как видно из рис. 4, область устойчивости решеток типа NaTl не перекрывается с областями устойчивости решеток типов CsCl и BiF_3, поэтому рис. 4 позволяет однозначно установить условия реализации ре-

шетки типа NaTl (по отношению к условиям реализации решеток дв других типов).

Области устойчивости решеток типов CsCl и BiF_3 перекрываютс а поэтому однозначно установить (по значениям параметров γ) услов реализации каждого из них нельзя.

Сопоставим друг с другом энергии решетки типов CsCl и NaT Это сопоставление, ввиду эмпирического характера формулы (1), буд иметь, конечно, только оценочный характер. Определяя энергию решет в виде

$$U = {}^1/_2 \sum_{ik} \varphi_{ik}$$

и пользуясь уравнениями равновесия (3) в [1] и (11) в [2], получа в расчете на элементарную ячейку в единицах φ_3

$$U' = -\overline{c_m^{\frac{n}{n-m}}} / \overline{c_n^{\frac{m}{n-m}}},$$

где для решетки типа CsCl

$$c_m = \gamma S_{s,m}^{(0)} + S_{b',m}^{(0)}$$

и для решетки типа NaTl

$$c_m = \gamma (2S_{f,m}^{(0)} + S_{b',m}^{(0)} - S_{s,m}^{(0)}) + 2S_{b',m}^{(0)}.$$

На рис. 5 представлена зависимость от $U'\gamma_1$ для решеток типов Cs и NaTl для трех значений γ_2. Сплошные участки кривых соответству устойчивым решеткам и пунктирные — неустойчивым. Из рис. 5 следу что каждая решетка в своей области устойчивости имеет меньшую эн гию, чем другая решетка, т. е. находится в стабильном состоянии.

Вследствие перекрытия областей устойчивости решеток типа Cs и типа BiF_3 одна из этих структур должна рассматриваться как «метас бильная».

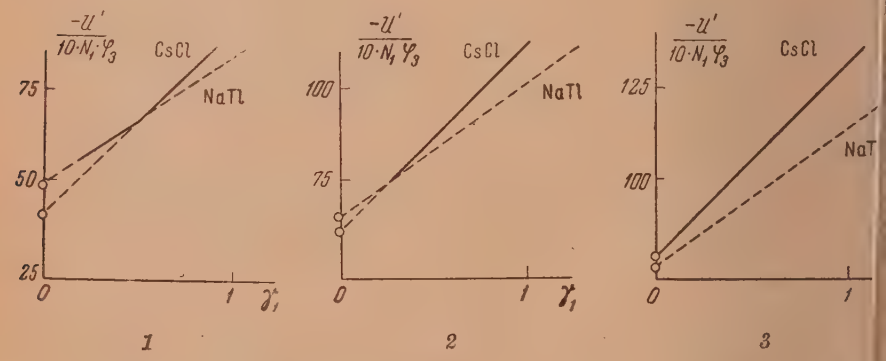


Рис. 5. Энергия решеток в зависимости от γ_1; 1 — $\gamma_2 = 0{,}4$, 2 — $\gamma_2 = 0{,}8$; 3 — $\gamma_2 =$

Вопрос о том, какая именно структура будет метастабильной, дол определиться сравнением энергий решеток, что трудно сделать д ориентировочно, как это делалось выше при сравнении энергий реше типа CsCl и NaTl. В данном случае затруднение связано еще и с тем, состав ячейки решетки типа BiF_3 не является кратным составу реше остальных двух рассматриваемых здесь типов.

Самый факт перекрытия областей устойчивости решеток типа CsCl и N указывает на условия, при которых без резкого изменения характера связи возможна реализация двух структур (термодинамически — в раз

условиях). Возможно, пример такой реализации двух структур мы имеем в виде FeAl и Fe_3Al.

Как известно, исследование условий устойчивости кристаллической решетки по отношению к однородным деформациям является исследованием устойчивости относительно деформаций хотя и весьма важного, но частного характера. Полное исследование устойчивости решетки по отношению к произвольным смещениям частиц практически сводится к исследованию спектра частот колебаний решетки, не выполнимому в настоящее время из-за отсутствия надлежащих методов исследования.

Однако некоторые обобщения задачи все же возможны. Одним из простейших обобщений является рассмотрение устойчивости кристаллической решетки по отношению не только к однородным деформациям, но и по отношению к взаимным смещениям решеток Браве, на которые может быть разбита исследуемая решетка.

Такое исследование, в отличие от [1], было проведено в настоящей работе: была рассмотрена устойчивость решетки относительно взаимных смещений гранецентрированных решеток (относительно «внутренних смещений»). В этом случае, представляющем более общее исследование, исключение компонент внутренних смещений из разложения энергии (2) [1] не проводилось. Такое более общее исследование привело, помимо условий устойчивости (5) относительно однородных деформаций, к трем условиям устойчивости относительно внутренних смещений. Исследование этих условий устойчивости показало, что они выполняются во всем интервале значений α и во всем интервале значений γ_1, γ_2, а потому для рассмотрения условий реализации несущественны.

Выводы

1. Методами теории кристаллической решетки проведено исследование условий реализации решеток типа BiF_3, исходя из предположения о центральном законе сил связи.

2. «Геометрическое» различие частиц является фактором, не благоприятным для устойчивости решетки типа BiF_3.

3. Условием реализации решетки AB_3 типа BiF_3 является большая «энергия связи» пар AA по сравнению с «энергиями связи» пар BB и AB.

4. Грубая оценка энергий решеток типов CsCl и NaTl позволяет сравнить эти энергии и показать, что каждая решетка в своей области устойчивости имеет меньшую энергию, чем другая.

5. Вследствие перекрытия областей устойчивости для структур типов CsCl и BiF_3 можно сделать заключение, что обе эти структуры могут реализоваться без значительного различия параметров сил связи. При этом одна из этих решеток по отношению к другой будет рассматриваться как метастабильная.

6. Показано, что решетки типа BiF_3 в соответствующих интервалах параметров взаимодействия устойчивы не только по отношению произвольных однородных деформаций, но и по отношению к произвольным взаимным смещениям решеток Браве.

Сибирский физико-технический институт при
Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступила
25.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Жданов и Н. Л. Вишневская, ЖЭТФ, 19, 231, 1949.
2. В. А. Жданов и Р. П. Марьясова, Журн. физ. химии, 27, 210, 1953.
3. В. А. Жданов, и Е. И. Чеглоков, Журн. физ. химии, 26, 326, 1952.

К ТЕОРИИ НИКЕЛЬ-АРСЕНИДНЫХ СТРУКТУР

В. А. Жданов и $\boxed{\textit{М. С. Цхай}}$

Одной из важнейших проблем кристаллохимии является установление генетических связей между кристаллическими структурами. Интересным примером закономерной последовательности структур является группа структур типов CdJ_2—NiAs—Ni_2In, изученных Н. В. Агеевым и Е. С. Макаровым в ряде работ [1]. Было установлено, что эта группа структур может рассматриваться как последовательность структур, отличающаяся по

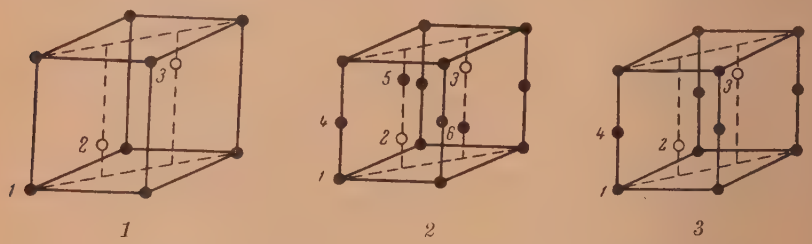


Рис. 1. *1* — тип CdJ_2, *2* — тип NiAs, *3* — тип Ni_2In

степенным заполнениям «пустот» решетки типа CdJ_2, приводящим к переходу от системы AB_2 к системам AB и A_2B. Такой переход авторы [1] связывают с изменением типа сил связи от ионного до металлического. Эта группа структур была названа «гомологическим рядом структур». Были установлены также некоторые другие «гомологические ряды структур».

Выясним, в какой мере структуры «гомологического ряда» могут реализоваться при условии взаимодействия частиц в кристаллической решетке по закону центральных сил, принимая, что энергия взаимодействия частиц в решетке может быть выражена в виде двучленной радиальной функции типа

$$\varphi = \frac{nm\varphi_0}{n-m}\left\{-\frac{1}{m}\left(\frac{r_0}{r}\right)^m + \frac{1}{n}\left(\frac{r_0}{r}\right)^n\right\}, \qquad (1)$$

где n, m, φ_0, r_0 — параметры закона взаимодействия.

Мы будем следовать методу исследования механической устойчивости кристаллической решетки, изложенному схематично, например, в [2]. Будем рассматривать решетки типов Ni_2In, NiAs, CdJ_2 как сложные, состоящие соответственно из 6, 4, 3 простых решеток (рис. 1). Уравнения равновесия этих решеток по отношению к однородным деформациям приводятся к виду

$$F_m - F_n\eta = 0. \qquad (2)$$

Для решетки типа Ni_2In:

$$F_m(\lambda\lambda) = 2^{m-1}(2+\alpha^m)[\lambda\lambda]^{11}_{m+2} + 2(2^m + (1+\alpha)^m)[\lambda\lambda]^{12}_{m+2} + 2^{m-1}(1+\alpha^m)[\lambda\lambda]^{23}_{m+2} + (2^{m-1} + (1+\alpha)^m)[\lambda\lambda]^{14}_{m+2} + (1+\alpha)^m[\lambda\lambda]^{26}_{m+2}, \quad \lambda = 1,3.$$

Для решетки NiAs:

$$F_m(\lambda\lambda) = (1+\alpha^m)[\lambda\lambda]^{11}_{m+2} + [\lambda\lambda]^{14}_{m+2} + \alpha^m[\lambda\lambda]^{23}_{m+2} + \left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^m[\lambda\lambda]^{12}_{m+2}, \quad \lambda = 1,3.$$

Для решетки типа CdJ_2:

$$F_m(\lambda\lambda) = (1+2\alpha^m)[\lambda\lambda]^{11}_{m+2} + 2\alpha^m[\lambda\lambda]^{23}_{m+2} + 4\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^m[\lambda\lambda]^{12}_{m+2}, \quad \lambda = 1,3.$$

В отличие от [2] учитываем также возможность взаимных смещений простых решеток [3]. Уравнения равновесия по отношению к взаимным смещениям простых решеток для решеток типа Ni_2In и NiAs удовлетворяются тождественно; для решеток типа CdJ_2 остается уравнение типа (2) при

$$F_m = \left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^m [3]^{12}_{m+2}.$$

Здесь принято, что взаимодействие пар AA, BB и AB определяется параметрами r_0, αr_0, $\frac{1+\alpha}{2} r_0$; $\eta = \left(\frac{r_0}{r}\right)^{n-m}$, a — сторона ромба, являющегося основанием элементарной ячейки соответствующей решетки, выбранной в виде призмы; третье ребро суммы принимается равным $\alpha\gamma$;

$$[ik\ldots]^{\alpha\beta}_m \sum_{l\,(\alpha,\beta)} \frac{a^l_i a^l_k \cdots}{|\mathbf{A}^l|^m},$$

где α, β — номера простых решеток (рис. 1), $\mathbf{A}^l$ — безразмерный вектор, определяющий положение узла, a^l_i — его компонента.

Решение уравнений равновесия проводилось численно. Суммы вычислялись по методу Эвальда [4].

На рис. 2 представлена полученная из уравнений равновесия зависимость между параметрами α и γ^2 для структур типа NiAs и Ni_2In при m, $n = 4$, 6. Там же нанесены точки по кристаллохимическим данным [5], причем за α принималось отношение соответствующих кристаллохимических «металлических» радиусов [2]. Как видно из рисунка, кривая для NiAs качественно верно отражает корреляцию экспериментальных данных, поскольку для всех кристаллов взяты одни и те же параметры φ_0, m, n, а также, поскольку параметр α оценивался довольно грубо. Точки, соответствующие решеткам типа Ni_2In, также лежат вблизи соответствующей кривой. Исследование усло-

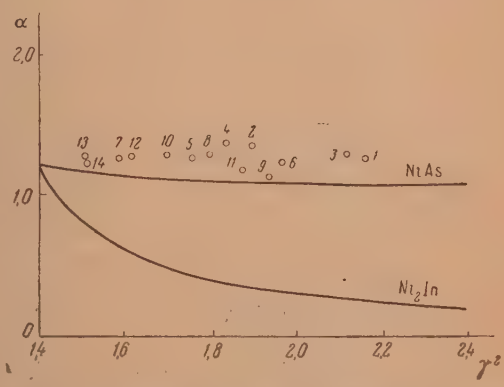


Рис. 2. *1* — CoSe, *2* — CoFe, *3* — NiSe, *4* — NiFe, *5* — CrSe, *6* — MnSe, *7* — FeSe, *8* — CoSb, *9* — NiAs, *10* — NiSb, *11* — PdSe, *12* — NiSn, *13* — Ni_2In, *14* — Cu_2In

вий устойчивости ввиду весьма значительного объема вычислений был проведено лишь для $\gamma^2 = 1{,}6$ и показало, что эти условия выполняются.

Использование для определения α «ковалентных» радиусов [3] привел качественно к той же корреляции, что и использование «металлических» радиусов.

Система уравнений для решетки типа CdJ_2* не имеет физически решений, т. е. центральный закон сил связи не может объяснить существование решеток этого типа. Та кой же вывод получается и в слу чае учета кулоновских сил связи. Высокая симметрия решетки, обра зованной частицами типа J (плот ная гексагональная упаковка), пр низкосимметричном расположени частиц типа Cd заставляет предпо лагать, что реализация решето типа CdJ_2 обеспечена силами тип ковалентных.

Рис. 3. *1* — NiAs; *2* — Ni_2In

Большое значение для выясн ния условий реализации структу типа NiAs и Ni_2In имеет сравнени их энергий. Энергия решеток, рассчитанных на одну ячейку, содержащу N_1 частиц, имеет вид:

$$U' = \frac{1}{2} N_1 \frac{nm}{n-m} \varphi_0 \eta^{\frac{n}{n-m}} \left\{ -\frac{1}{m} F_m(0) + \frac{1}{n} F_n(0) \right\},$$

где

$$F_m(0) = \left(\frac{1+\alpha}{\sqrt{2}} \right)^m \sum_{\alpha \neq \beta} [0]_m^{\alpha\beta} + (1 + \alpha^m) \sum_{\alpha} [0]_m^{\alpha\alpha}.$$

Непосредственное сравнение энергий двух рассматриваемых структ невозможно ввиду некратности составов элементарных ячеек, поэто будем для оценки сравнивать энергию решетки типа NiAs, состоящ из $2N$ частиц A и $2N$ частиц B, и энергию двух решеток — решет типа Ni_2In, состоящей из $2N$ частиц A и N частиц B, и гранецентри ванной кубической решетки, состоящей из N частиц B [6]. При этом будем считать, что параметры закона взаимодействия частиц при пе ходе от одной решетки к другой не меняются. Энергии решеток ти NiAs и Ni_2In будут некоторыми функциями от параметра $\alpha(\gamma)$. Энерг гранецентрированной решетки представляется в виде величины, не за сящей от $\alpha(\gamma)$. На рис. 3 в виде кривых, представляющих зависимо энергии (в произвольных единицах) приведены результаты соответству щего подсчета. Как видно из рис. 3, реализация решеток типа Ni энергетически более выгодна для бо́льших значений γ^2, решетки ти Ni_2In — для меньших значений γ^2. При всей грубости такой оценки (и известной произвольности константы, выражающей энергию лишней гра центрированной решетки) общая тенденция влияния γ^2 на энергию шетки все же выявляется. Выводы из рис. 3 согласуются с положени эмпирических точек для двух решеток типа Ni_2In в левой части рис

Выводы

1. Структуры типов NiAs и Ni_2In могут быть объяснены, исходя представления о центральном характере сил связи.

* Эта система решена В. Г. Мышкиным.

2. Переход от структур типа NiAs к структурам типа Ni_2In (и обратно) не требует (хотя и не исключает) резкого различия в силах связи, а может быть объяснен за счет изменения параметра «геометрического» [2] различия частиц α: меньшие значения α благоприятствуют появлению структуры типа Ni_2In, бо́льшие — появлению структуры типа NiAs.

3. Структура типа CdJ_2 для своей интерпретации, повидимому, требует гипотезы о наличии сил типа ковалентных.

Сибирский физико-технический институт при
Томском государственном
университете им. В. В. Куйбышева

Поступила
25. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в ячейке, Изд-во АН СССР. 1947.
В. А. Жданов и Е. И. Чеглоков, Журн. физ. химии, 26, 326, 1952.
В. А. Жданов и Р. П. Марьясова, Журн. физ. химии, 27, 210, 1953.
М. С. Цхай, Труды СФТИ, 32, 139, 1953.
Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, 1950.
В. А. Жданов и В. Ф. Конусов, Труды СФТИ, 26, 78, 1948.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИИ

I. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИИ И МЕТОД ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

В. Н. Никитин и Т. В. Яковлева

Наиболее распространенным методом для изучения поворотной изом рии является исследование колебательных спектров методом комбинацио ного рассеяния и инфракрасной спектроскопии. Изучение интенсивност колебательных частот в инфракрасном и комбинационном спектрах п различных температурах позволяет определять энергетические свойства термодинамические функции поворотных изомеров, а также судить об термодинамическом равновесии [1].

Обычно при расчете разности энергии поворотных изомеров предпол гается существование только двух поворотных изомеров. Расчет величи ΔE проводится на основании изучения интенсивностей двух полос, за домо принадлежащих к двум различным поворотным изомерам. Больш число работ, посвященных исследованию 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибро этана, объясняется тем, что в этих молекулах частоты, принадлежащ двум изомерам, рассчитаны теоретически, что позволяет с уверенност относить наблюдаемые частоты к соответствующим изомерам [2].

При расчете ΔE, как правило, используется тот случай, когда д частоты, заведомо принадлежащие к различным изомерам, меняют св интенсивность в противоположных с изменением температуры направлени

Значение ΔE всегда определялось из следующего соотношения:

$$\ln\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

где $k_{T_1} = \frac{I_{\omega_1}}{I_{\omega_2}}$ при температуре T_1, $k_{T_2} = \frac{I_{\omega_1}}{I_{\omega_2}}$ при температуре T_2; I_{ω} I_{ω_2} — интенсивности линий, принадлежащие двум различным поворотн изомерам.

Обращает на себя внимание, что в спектроскопических работах у щена возможность определения такой важной термодинамической личины, какой является разность энтропий ΔS двух поворотных изомер Возможность вычисления разности энтропий двух поворотных изоме появляется при измерении интенсивностей $I_{\omega_1}(T_1)$, $I_{\omega_2}(T_1)$, $I_{\omega_1}(T_2)$ и $I_{\omega_2}($ выраженных в единой шкале интенсивностей.

В настоящей работе рассмотрен ряд возможных случаев измене интенсивностей колебательных спектров с температурой и приведен каждого из них метод расчета для определения разности энергий Δ энтропий ΔS поворотных изомеров.

Выведем выражение интенсивностей полос, принадлежащих двум р личным поворотным изомерам. Пусть N_1 молекул в моле имеют энер E_1 (менее устойчивый изомер) и N_2 молекул обладают энергией E_2 лее устойчивый изомер) (рис. 1). Тогда интенсивность полос соот ствующих изомеров выразится

$$I_1 = i_1 N_1,$$
$$I_2 = i_2 N_2,$$

е i_1 и i_2 — интенсивности одной молекулы менее и более устойчивого юмеров соответственно.

Пользуясь законом Больцмана, можно написать

$$N_1 = Ne^{-((E_1-S_1T)/RT}; \quad N_2 = Ne^{-(E_2-S_2T)/RT},$$

е $N = N_1 + N_2$; тогда

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\Delta S/R} \; e^{-\Delta E/RT} = Ae^{-\Delta E/RT};$$

$$\Delta S = S_1 - S_2, \; \Delta E = E_1 - E_2;$$

$$\frac{N_1}{N} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{Ae^{-\Delta E/RT}}{Ae^{-\Delta E/RT} + 1}; \quad N_1 = N\frac{Ae^{-\Delta E/RT}}{Ae^{-\Delta E/RT} + 1}. \tag{4}$$

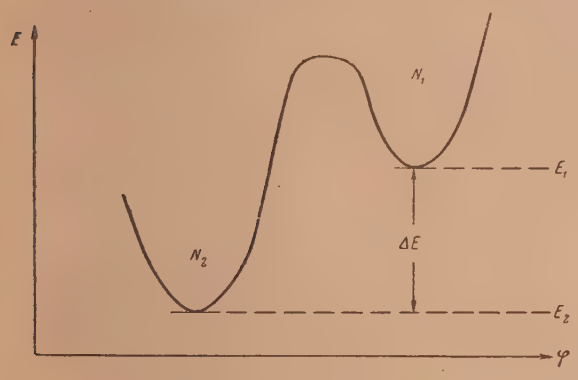


Рис. 1

Аналогично получим для другого изомера

$$N_2 = N\frac{1}{Ae^{-\Delta E/RT} + 1}. \tag{5}$$

Подставляя полученные выражения в формулы (2) и (3), имеем

$$I_1 = i_1 N\frac{Ae^{-\Delta E/RT}}{Ae^{-\Delta E/RT} + 1}; \tag{6}$$

$$I_2 = i_2 N\frac{1}{Ae^{-\Delta E/RT} + 1} \tag{7}$$

I. Рассмотрим случай двух поворотных изомеров.

Пусть в спектре частота ω_1 имеет интенсивность I_1, которая увеличи-тся с ростом температуры; это указывает, что данная частота ω_1 при-длежит менее устойчивому изомеру. Частота ω_2 имеет интенсивность I_2, торая уменьшается с ростом температуры (более устойчивый изомер). я определения величины ΔS необходимо знать значения интенсивностей и I_2, измеренных в единой шкале, при двух температурах $T_1 < T_2$; да, используя формулы (6) и (7) при двух температурах, получаем

$$\frac{I_1(T_1)}{I_1(T_2)} = e^{-\frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \frac{Ae^{-\Delta E/RT_2} + 1}{Ae^{-\Delta E/RT_1} + 1}; \tag{8}$$

$$\frac{I_2(T_1)}{I_2(T_2)} = \frac{Ae^{-\Delta E/RT_2} + 1}{Ae^{-\Delta E/RT_1} + 1}; \tag{9}$$

откуда

$$e^{-\frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)}=\frac{I_1(T_1)\,I_2(T_2)}{I_1(T_2)\,I_2(T_1)}=f$$

и

$$\Delta E=\frac{RT_1T_2}{T_1-T_2}\ln f. \qquad (1$$

Уравнение (10) идентично уравнению (1). Зная ΔE, легко найти в личину A, а следовательно, и ΔS из уравнения (6) или (7), применяя е к двум различным температурам:

$$A=\frac{I_2(T_2)-I_2(T_1)}{I_2(T_1)\,e^{-\Delta E/RT_1}-I_2(T_2)\,e^{-\Delta E/RT_2}};\quad \Delta S=R\ln A. \qquad (1$$

Формулы (10) и (11) справедливы только при изменении интенсив стей двух частот в противоположных направлениях. Интенсивности в в ражении (11) должны быть выражены в единой шкале.

II. Если в случае существования двух поворотных изомеров набл дается только увеличение или только уменьшение интенсивности некотор полос с ростом температуры, то ΔE и ΔS могут быть вычислены хода температурной зависимости интенсивности одной из наблюдаем полос. Рассматриваемый случай может иметь место, если один изом присутствует в значительно большем количестве, чем другой, или пол второго изомера по экспериментальным обстоятельствам не наблюдает

Уменьшение интенсивности полосы при росте температуры указыв на принадлежность данной полосы к более устойчивой конфигурац Обратный ход интенсивности с температурой позволяет отнести набл даемую полосу к менее устойчивому изомеру.

Пусть I растет с температурой; тогда ΔE и ΔS можно определ из системы уравнений, полученных из (7) при трех температурах:

$$I_2(T_1)=i_2N\frac{1}{Ae^{-\Delta E/RT_1}+1};$$

$$I_2(T_2)=i_2N\frac{1}{Ae^{-\Delta E/RT_2}+1}; \qquad ($$

$$I_2(T_3)=i_2N\frac{1}{Ae^{-\Delta E/RT_3}+1}.$$

Несмотря на достаточное число уравнений для определения ΔE и практически из-за экспериментальных ошибок решить данную сист затруднительно. В этом случае приходится пользоватся графическим с собом решения.

Пользуясь формулой (7), получаем

$$\ln\frac{i_2N-I_2}{I_2}=-\frac{\Delta E}{RT}+\ln A.$$

Для определения величины i_2N строится график эксперименталь зависимости интенсивности одной полосы от температуры $I_2(T)$. По ченная кривая экстраполируется к значению $T\to 0$, что дает возможн найти i_2N, так как из формулы (7)

$$I_2(T)_{T\to 0}=i_2N=I_2^0.$$

Далее строим график экспериментальной зависимости

$$\ln\frac{I_2^0-I}{I}\quad \text{от}\quad \frac{1}{T}.$$

Значение $\ln A$ находится из пересечения прямой с осью ординат, а тангенс угла наклона дает величину $-\frac{\Delta E}{R}$, что позволяет определить ΔE и ΔS одновременно.

Для проверки величины I_2^0 из уравнения (7), находим $I_{\frac{1}{T}\to 0} = \frac{I_2^0}{A+1}$. Строится график зависимости $I\left(\frac{1}{T}\right)$. Путем экстраполяции к $\frac{1}{T}\to 0$ на оси ординат находим отрезок, численно равный величине $\frac{I_2^0}{A+1}$. Вычисленное отсюда I_2^0 должно совпадать с I_2^0, полученным по вышеприведенному способу.

III. В случае трех различных изомеров задача об определении ΔE и ΔS усложняется. Действительно, здесь возникают трудности, связанные с отнесением полос к соответствующим изомерам.

Потенциальная кривая в случае трех поворотных изомеров имеет вид, изображенный на рис. 2.

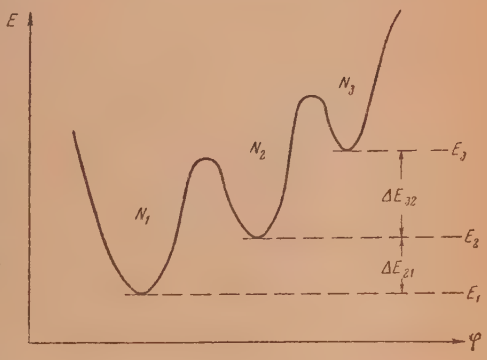


Рис. 2

Число молекул соответствующих изомеров в моле равно

$$N_1 = Ne^{-(E_1 - S_1T)/RT};$$
$$N_2 = Ne^{-(E_2 - S_2T)/RT};$$
$$N_3 = Ne^{-(E_3 - S_3T)/RT}.$$

Проделав подобные вышеизложенным преобразования и переходя к интенсивностям, получим

$$I_1 = i_1N\,\frac{A_{12}e^{\Delta E_{21}/RT}}{A_{12}e^{\Delta E_{21}/RT} + A_{32}e^{-\Delta E_{32}/RT} + 1}; \tag{14}$$

$$I_2 = i_2N\,\frac{1}{A_{12}e^{\Delta E_{21}/RT} + A_{32}e^{-\Delta E_{32}/RT} + 1}; \tag{15}$$

$$I_3 = i_3N\,\frac{A_{32}e^{-\Delta E_{32}/RT}}{A_{12}e^{\Delta E_{21}/RT} + A_{32}e^{-\Delta E_{32}/RT} + 1}, \tag{16}$$

где

$$N = N_1 + N_2 + N_3; \quad A_{12} = e^{(S_1 - S_2)/R}; \quad A_{32} = e^{(S_3 - S_2)/R};$$

$$\Delta E_{21} = E_2 - E_1; \qquad \Delta E_{32} = E_3 - E_2.$$

Имея экспериментальные данные зависимости $I(T)$ и используя уравнения (14), (15), (16), можно определить величины ΔE и ΔS. При этом необходимо решить вопрос о принадлежности исследуемых полос к соответствующим изомерам, что практически достаточно трудно.

Ход интенсивностей, принадлежащих соответствующим изомерам, с температурой для рассматриваемого случая может быть представлен кривыми рис. 3.

Следует отметить, что интенсивность полосы изомера с ростом температуры проходит через максимум (рис. 3). Для отнесения наблюдаемых полос к соответствующим им изомерам необходимо провести исследование в достаточно большом интервале температур, чтобы воспроизвести кривые рис. 3.

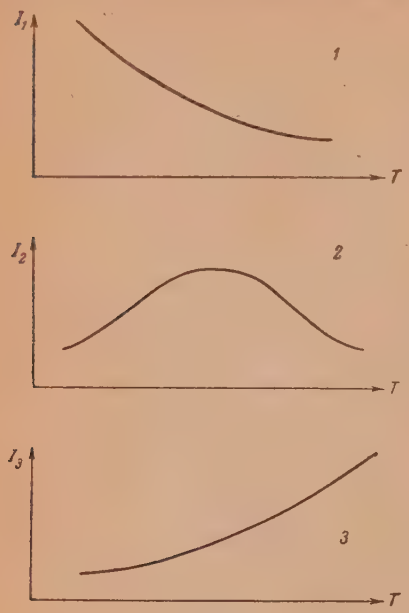


Рис. 3

Если будем иметь кривые *1* и *2*, то, пользуясь уравнениями для I_1 и I_2 (14), (15), можно найти значения ΔE_{21} и ΔS_{12} по трем температурным точкам:

$$\frac{I_1(T_1)}{I_2(T_1)} = A_{12}\frac{i_1}{i_2}e^{\Delta E_{21}/RT_1};$$

$$\frac{I_1(T_2)}{I_2(T_2)} = A_{12}\frac{i_1}{i_2}e^{\Delta E_{21}/RT_2};$$

$$e^{\frac{\Delta E_{21}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} = \frac{I_1(T_1)\,I_2(T_2)}{I_2(T_1)\,I_1(T_2)} = f,$$

откуда

$$\Delta E_{21} = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln f.$$

Пользуясь уравнением (14) или (15), получим уравнение (17), из которого, зная ΔE_{21}, находим A_{12} и, следовательно, ΔS_{12}

$$\frac{I_1(T_1)}{I_1(T_2)} = \frac{A_{12}e^{\Delta E_{21}/RT_1}}{A_{12}e^{\Delta E_{21}/RT_2}}. \qquad (17)$$

Подобным образом из уравнений (14), (15), (16) можно определить значения ΔE_{32} и ΔS_{32}.

Из температурного хода интенсивности одной линии в принципе также можно найти ΔS_{12}, ΔS_{32}, ΔE_{21} и ΔE_{32}, составив систему уравнений $I(T)$ типа (14), (15), (16) для пяти температурных точек.

Выводы

1. Рассмотрены возможные случаи спектроскопического проявления поворотной изомерии, характеризующиеся изменением интенсивности полос колебательных спектров с температурой.

2. Для рассмотренных случаев предложен метод определения разности энергий и разности энтропий поворотных изомеров.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
26. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебание молекул, М.—Л., 1949.
2. Ю. А. Пентин, Я. С. Бобович, Д. Б. Гуревич, В. М. Татевский, ДАН, 89, 435, 1953.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИИ

II. ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ В ИЗОПРЕНЕ

В. Н. Никитин и *Т. В. Яковлева*

В ранее опубликованной работе [1] нами рассматривался вопрос о оворотной изомерии бутадиена и изопрена. При помощи спектров коминационного рассеяния исследовалась зависимость интенсивностей спекров этих соединений от температуры. В исследуемом интервале темпеатур от — 60 до +50° С) было обнаружено изменение только интенсивности инии 531 см$^{-1}$ в изопрене. В упомянутой работе [1] нами не была дана днозначная интерпретация наблюдаемого явления.

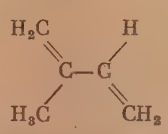
В настоящем сообщении дано истолкование этих изменений и проеден примерный расчет разности энергий ΔE и энтропий ΔS двух пооротных изомеров изопрена.

Изменения относительной интенсивности линии 531 см$^{-1}$ изопрена аны в таблице.

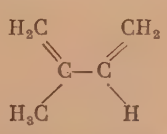
t °C	—60	—50	—36	—22	0	10	20	50
I	0,47	0,45	0,37	0,29	0,31	0,30	0,29	0,27

Интенсивности линии 531 см$^{-1}$ отнесены к неизменяющейся по интенвности линии с частотой 1295 см$^{-1}$.

В молекуле изопрена принципиально возможно только два поворотных изомера с расположением двойных связей в одной плоскости (транс- и цис-форма):



Поворотный транс-изомер



Поворотный цис-изомер

Как уже отмечалось, в спектре изопрена меняется интенсивность лишь одной линии 531 см$^{-1}$. Интенсивность линии убывает с повышением температуры. Это указывает на принадлежность данной линии к энергически более устойчивому поворотному изомеру — транс-изомеру. Ссутствие изменения интенсивности в остальном наблюдаемом спектре дет основание считать, что транс-изомер в исследованном интервале температур находится в значительно меньшем количестве. Изменение количества преобладающего изомера на опыте может и не обнаружиться.

Действительно, допустим, что соотношение между изомерами 10 : 90 при температуре t_1 и 15 : 85 при t_2. Тогда интенсивность спектра одного

изомера изменится на 50%, а другого — на 5%. Естественно, что в первом случае изменение интенсивности экспериментально будет обнаружено, а во втором — может быть и не замечено.

Установив, что линия 531 см$^{-1}$ характеризует транс-изомер изопрена, можем воспользоваться для определения ΔE и ΔS двух поворотных изомеров способом, предложенным нами ранее [2].

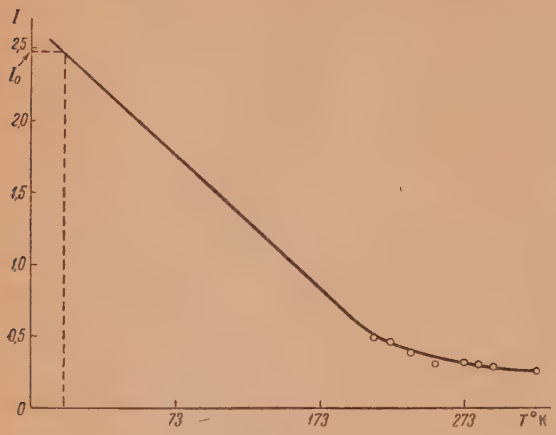


Рис. 1

Интенсивность транс-изомера выражается формулой (см. [2]):

$$I = I_0 \frac{1}{Ae^{-\Delta E/RT}+1},$$

где $I_0 = i_2 N$; $A = e^{\Delta S/R}$, (1)

i_2 — интенсивность линии одной молекулы транс-изомера, N — число молекул в одном моле.

Для определения ΔE и ΔS следует применить уравнение (1) к трем температурам. Полученная система уравнений принципиально должна дать решение относительно ΔE и ΔS. Однако, ввиду погрешностей опыта, эта система уравнений совместна только при тривиальном решении $\Delta E = 0$, что не относится к рассматриваемому случаю. Чтобы вычислить ΔE и ΔS был использован графический способ обработки результатов.

На рис. 1 представлен график зависимости $I(T)$ (см. таблицу), который экстраполировался к T, близким к нулю. Таким образом находилось I_0, равное 2,45.

Преобразуя уравнение (1), получим

$$\ln \frac{I_0 - I}{I} = -\frac{\Delta E}{R}\frac{1}{T} + \ln A.$$

Зная I и зависимость $I(T)$ (см. таблицу), строим график $\ln\frac{I_0 - I}{I}$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 2), который позволяет найти $\ln A$ и $-\frac{\Delta E}{R}$. При $I_0 = 2{,}45$:

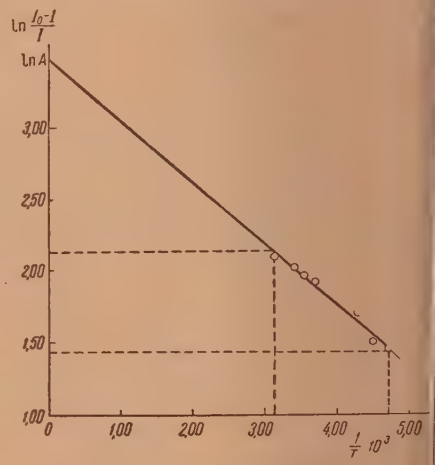


Рис. 2

$\Delta E = 880$ кал/моль, $\Delta S = 7{,}0$ кал/град·моль. Экстраполяция графика на рис. 1 не однозначна. Она может быть улучшена дополнительным исследованием при более низких температурах.

Для оценки ошибки экстраполяции были вычислены ΔE и ΔS еще для двух значений I_0.

При $I_0 = 2{,}60$: $\Delta E = 890$ кал/моль, $\Delta S = 7{,}1$ кал/град·моль.

При $I_0 = 2{,}05$: $\Delta E = 940$ кал/моль, $\Delta S = 6{,}8$ кал/град·моль.

Как видно из приведенной оценки, ошибка экстраполяции не очень велика.

То обстоятельство, что величина $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ оказалась отрицательной, подтверждает наш вывод о наибольшей вероятности цис-формы в исследуемом интервале температур.

Для проверки величины I_0 строится график зависимости $I\left(\frac{1}{T}\right)$, который при экстраполяции $\frac{1}{T} \to 0$ дает величину $I_\infty = 0{,}08$ (рис. 3).

Пользуясь аналитической зависимостью $I(T)$ (см. уравнение (1)), при $T \to \infty$ получим $I_\infty = \frac{I_0}{A+1}$.

Подставляя определенные нами значения I_0 и A, имеем $I_\infty = 0{,}07$. Величины I_∞, вычисленные двумя различными способами, совпадают достаточно хорошо.

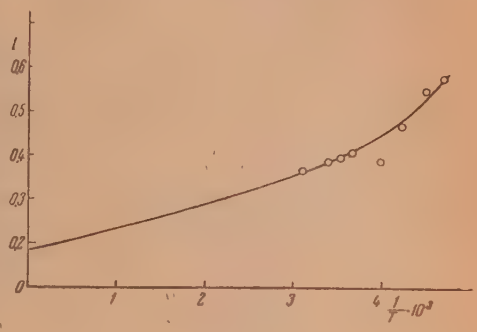


Рис. 3

Примененный нами способ определения I_0 был предложен и использован Н. М. Баженовым при обработке результатов по исследованию оптической активности ряда веществ.

Приносим благодарность М. В. Волькенштейну и О. Б. Птицыну за внимание к настоящей работе.

Выводы

1. Изменение интенсивности линии 531 см$^{-1}$ изопрена с температурой позволяет считать, что в интервале температур от -60 до $+50°$ С транс-изомер находится в малом количестве.

2. Из спектроскопических данных определены разности энергий и разности энтропий поворотных изомеров изопрена.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
26. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, В. Н. Никитин, Т. В. Яковлева, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 417, 1950.
2. В. Н. Никитин, Т. В. Яковлева, Журн. физ. химии., 28, 692, 1954.

ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ С ЭТИЛАЦЕТАТОМ И н-БУТИЛАЦЕТАТОМ

Ю. А. Лысенко, О. А. Осипов и Н. Н. Феодосьев

Исследования Н. С. Курнакова с сотрудниками [1, 2] теплот смешения и других физико-химических свойств систем, образованных четыреххлористым оловом со сложными эфирами одноосновных кислот, указывают на весьма большую склонность галоидного олова к образованию молекулярного соединения с эфирами состава $SnCl_4 \cdot 2Э$ (где Э — молекула эфира).

Результаты физико-химического исследования [3—5] систем, образованных четыреххлористым титаном со сложными эфирами одноосновных кислот показали, что для $TiCl_4$ в отличие от $SnCl_4$ более характерны комплексы состава $TiCl_4 \cdot Э$. В настоящей статье приводятся результаты исследования теплот смешения четыреххлористого титана с этил- и бутилацетатом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества и методика работы

Этилацетат и н-бутилацетат, синтезированные из ледяной уксусной кислоты и соответствующих спиртов, после тщательной осушки хлористым кальцием подвергались фракционированной перегонке. Температурный интервал конденсации фракции этилацетата, взятой в работу, 77,1—77,5°С, $n_D^{19,2} = 1,3722$, $d_4^{19,2} = 0,8948$. Интервал конденсации применявшейся фракции бутилацетата 125,0—125,6°С, $n_D^{20} = 1,3951$, $d_4^{20} = 0,882$. Температура кипения четыреххлористого титана 136,4° при $p = 754$ мм. рт. ст.

Определение теплот смешения производилось в калориметре с изотермической оболочкой, описанном в работе С. П. Мискиджьяна, Н. А. Трифонова, Н. Н. Феодосьева и Н. И. Баландиной [6]. Постоянство температуры в защитной оболочке калориметра достигалось прибавлением холодной и горячей воды. Колебания температуры в ней во время отдельного опыта не превышали 0,1°. Температура калориметрической жидкости измерялась обычным метастатическим термометром. Для отсчета пользовались зрительной трубой, позволяющей измерять температуру с точностью до 0,001°. Температура, при которой измерялись теплоты смешения для всех составов, колебалась в пределах от 23,0 до 24,0°. Подъем температуры, в зависимости от состава смеси, колебался в пределах от 0,2 до 2,2°. Поправка на радиацию вычислялась по формуле Реньо—Пфаундлера — Усова и нигде не превышала 3%.

Так как смешиваемые жидкости были летучи и до смешения не вполне изолированы друг от друга, то возможно было, с одной стороны, частичное взаимодействие компонентов в парах через диффузию до начала главного периода. Это вело к уменьшению, и притом не одинаковому, масс компонентов, смешиваемых в главном периоде. С другой стороны, возможно было некоторое, и тоже неодинаковое испарение компонентов во время смешения, связанного с пропусканием воздуха* над ними. Это тоже вело к некоторому изменению состава полученной смеси и, кроме того, отнимало от системы некоторое количество тепла на испарение. Для устранения погрешности, связанной с первым обстоятельством, время между моментом вливания второго компонента в сосуд для смешения и началом главного периода во всех опытах бралось одинаковым и на количество продиффундировавших компонентов вводилась поправка, рассчитываемая по первому закону Фика. Поправка на испарение компонентов во время их смешивания вводилась на основании контрольного взвешивания прибора для смешения после опыта. Отдельные количества испарившихся компонентов рассчитывались, допуская испарение их по закону несмешивающихся жидкостей.

---

* Учитывая способность четыреххлористого титана к гидролизу, для продувания пользовались воздухом, прошедшим через серию осушительных склянок, наполненных $CaCl_2$ и P_2O_5.

Метод расчета указанных поправок не может претендовать на высокую точность, если они велики. Однако в наших опытах суммарное значение этих поправок никогда не превышало 3% от общей величины теплового эффекта, и в этих условиях их можно считать достаточно надежными.

Тепловое значение калориметрической системы определялось в настоящей работе после каждого опыта смешения растворением в воде калориметра навески хлористого калия. Этот способ определения теплового значения весьма удобен тем, что при соответствующих количествах хлористого калия дает теплоемкость системы для того же температурного интервала, в котором производился опыт смешения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система $TiCl_4$ — $CH_3COOC_2H_5$.

Данная система изучена по вязкости, электропроводности и плотности [5]. Изотерма вязкости проходит через резко выраженный максимум, отвечающий составу $TiCl_4 \cdot CH_3COOC_2H_5$.

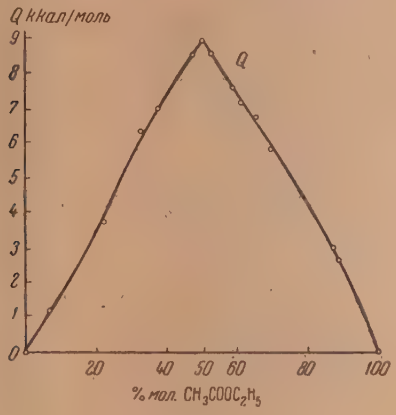


Рис. 1

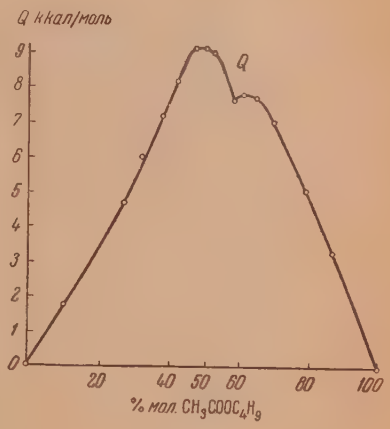


Рис. 2

Кривые удельной электропроводности и плотности также указывают на наличие химического соединения, весьма мало диссоциированного в жидкой фазе. Результаты исследования теплот смешения, рассчитанные на моль раствора, приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, кривая теплот смешения в зависимости от концентрации состоит из двух ветвей, пересекающихся в максимальной точке, отвечающей 50% мол. этилацетата. Обращает на себя внимание резко выраженный сингулярный характер максимума, что свидетельствует о значительной термической прочности полученного комплекса состава $TiCl_4 \cdot CH_3COOC_2H_5$. Таким образом, данные по теплотам смешения подтверждают результаты исследования вязкости, плотности и электропроводности нашей системы.

Сопоставление величин теплот смешения в максимальных точках для системы $TiCl_4$ — $CH_3COOC_2H_5$ и $SnCl_4$ — $CH_3COOC_2H_5$ показывает, что в первой системе тепловой эффект значительно выше ($Q = 8{,}931$ ккал/моль), чем во второй (5,67 ккал/моль). Такая значительная разница в теплотах смешения свидетельствует о том, что молекулярные соединения четыреххлористого титана с эфирами термически прочнее аналогичных соединений с четыреххлористым оловом.

Система $TiCl_4$ — $CH_3COOC_4H_9$.

Результаты измерений теплот смешения представлены на рис. 2. Полученная нами кривая теплот смешения для системы четыреххлористый титан — бутилацетат выражается непрерывной кривой с максимумами при 49 и 61% мол. бутилацетата, что указывает на образование в системе двух соединений, а именно: $TiCl_4 \cdot CH_3COOC_4H_9$ и $TiCl_4 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$.

Утверждение о существовании второго соединения, базирующееся на выпадении из плавной кривой всего лишь двух точек, может показаться недостаточно обоснованным. Считаем поэтому необходимым отметить, что каждая из точек диаграммы является средней величиной, полученной из 2—3 опытов, выполненных с погрешностью, не превышающей 1%. Отклонение же двух указанных точек от плавной кривой составляет для одной из них 5%, а для другой 10%.

Второе соединение термически очень неустойчиво и почти полностью диссоциировано в жидкой фазе. Из сопоставления результатов, полученных для обеих систем, видно, что замена одного спиртового радикала на другой очень мало влияет на величину теплового эффекта, но отражается на самом характере кривой (на кривой системы с бутилацетатом имеются два максимума).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы теплоты смешения систем $TiCl_4$ — $CH_3COOC_2H_5$ и $TiCl_4$ — $CH_3COOC_4H_9$ и показано, что в первой системе образуется соединение состава 1 : 1, а во второй системе — два соединения состава 1 : 1 и 1 : 2.

2. Впервые экспериментально установлена на примере системы $TiCl_4$ — $CH_3COOC_4H_9$ диаграмма теплот смешения с наличием двух максимумов.

3. Показано, что изменение спиртового радикала очень мало влияет на величину теплового эффекта.

4. Установлено, что тепловой эффект в системе $TiCl_4$ — $CH_3COOC_2H_5$ (8,93 ккал/моль раствора) значительно выше, чем в системе $SnCl_4$ — $CH_3COOC_2H_5$ (5,67 ккал/моль раствора).

Ростовский государственный университет

Поступила 27.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков и Н. К. Воскресенская, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 439, 1936.
2. Н. С. Курнаков и Н. К. Воскресенская, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 797, 1937.
3. О. А. Осипов и В. Я. Сучков, Журн. общ. химии, 22, 1132, 1952.
4. О. А. Осипов и Е. Е. Кравцов, Сборник статей по общей химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 151.
5. Ю. А. Лысенко и О. А. Осипов, Журн. общ. химии, 24, 53, 1954.
6. С. П. Мискиджьян, Н. А. Трифонов, Н. Н. Феодосьев и Н. И. Баландина, Журн. общ. химии, 19, 441, 1949.

О РАЗМЕРНОСТИ ПАРАХОРА И ЕГО ФИЗИЧЕСКОМ ЗНАЧЕНИИ

В. К. Марков

Парахор соединений, являясь не зависящей от температуры молекулярной константой, с резко выраженными аддитивно-конституитивными свойствами, должен был найти широкое применение в практике определения химического строения веществ.

Однако отсутствие теоретического обоснования этой величины может вызывать сомнение в выводах, которые можно делать на основании численных значений парахора, и потому этим методом приходится пользоваться с большой осторожностью, без достаточной уверенности в его непогрешимости.

Обычно парахор рассматривается как молярный объем жидкости при такой температуре, при которой поверхностное натяжение равно единице. Такое мнение сложилось на основании предложенного Сегденом [1] математического выражения парахора:

$$\Pi = \frac{\sigma^{1/4} M}{D - d}, \qquad (1)^*$$

где M — молекулярный вес; σ — поверхностное натяжение; D — плотность жидкости и d — плотность пара.

При температурах, далеких от критической, величиной d по сравнению с D можно пренебречь и тогда

$$\Pi = \frac{\sigma^{1/4} M}{D}. \qquad (2)$$

Из выражений (1) и (2), однако, следует, что парахор не имеет размерности объема. Его размерность равна $\frac{\text{г}^{1/4}\text{см}^3}{\text{сек.}^{1/2}\,\text{моль}}$.

В подкрепление мнения о парахоре, как о молярном объеме, Сегден утверждал, что парахор данного соединения якобы находится приблизительно в постоянном отношении с критическим объемом, т. е. $\frac{\Pi}{V_{\text{кр}}} = 0{,}77$, однако нашими исследованиями было доказано, что такого постоянства $\frac{\Pi}{V_{\text{кр}}}$ в действительности не наблюдается [4], и потому этот аргумент оказывается несостоятельным.

Нами, кроме того, было показано [4], что молярный объем жидкости (W) при температуре, обуславливающей равенство единице поверхностного

---

* По мнению Фергюсона и Кеннеди [2], а также Теланга [3], более правильным выражением парахора является формула:

$$\Pi = c^{1/m} M = \frac{\sigma^{1/m} M}{D - d},$$

где m — постоянная для данного вещества и во многих случаях (однако далеко не во всех) приблизительно равная четырем.

натяжения (σ), вовсе не равен парахору. Объем жидкости, находящейс в равновесии со своим паром при $T_{\sigma=1}$, значительно меньше П. Жела установить действительные соотношения парахора с молярными объемам жидкости и пара при $T_{\sigma=1}$ и с критическим объемом, мы, использу имеющиеся экспериментальные данные [5—8], вычислили ряд интересую щих нас величин, приведенных в табл. 1.

В результате анализа всего материала, частично представленного табл. 1, и на основании рассмотрения изотерм сжатия паров при $T_{\sigma=}$ мы пришли к следующим выводам:

1. Отношение парахора к критическому объему равно отношени давления насыщенного пара при $T_{\sigma=1}$ к критическому давлению:

$$\frac{\Pi}{V_{кр}} = \frac{P_{\sigma=1}}{P_{кр}}. \quad (3$$

2. При $T_{\sigma=1}$ отношение парахора к молярному объему насыщенно пара равно отношению молярного объема жидкости к разности молярны объемов пара и жидкости:

$$\frac{\Pi}{V} = \frac{W}{V-W} \quad (4$$

и, следовательно, численно

$$\Pi = \left(\frac{WV}{V-W}\right)_{\sigma=1} = \frac{M}{(D-d)_{\sigma=1}}. \quad (5$$

Таблица 1

	$T_{\sigma=1}$	W, см³	V, см³	P, атм	П экспер	$P_{кр}$, атм	$V_{кр}$, см³	$\frac{\Pi}{V_{кр}}$	$\frac{P}{P_{кр}}$
Бензол	544,20	115,57	632,57	38,5	206,3	47,7	256,90	0,803	0,8
н-Гексан	486,76	212,03	1059,6	21,6	270,1	29,5	368,26	0,733	0,7
н-Гептан	517,38	—	—	19,4	310,2	26,8	428,20	0,724	0,7
н-Октан	545,30	281,20	1408,8	17,64	350,2	24,6	488,12	0,718	0,7
Диэтиловый эфир	449,54	165,19	750,97	26,8	211,7	35,5	282,37	0,750	0,7
Четыреххлористый углерод	537,63	170,49	683,9	35,5	219,9	45,0	275,7	0,797	0,7
Двуокись углерода	294,2	57,40	221,4	59,00	77,5	72,947	96,1	0,806	0,8

Таблица 2

Метан

$M = 16{,}042$; $\Pi \approx 73$

$T°$, К	$D-d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
166	0,2930	20,0	2,75
173	0,2593	25,7	2,40
178	0,2335	30,6	2,27
179	0,2228	32,0	2,25
183	0,1959	35,9	2,30
187	0,1470	40,8	2,67
188	0,1296	42,0	2,95
189	0,1063	43,2	3,50
$T_{кр} = 190{,}75$	$d_{кр} = 0{,}1623$	$P_{кр} = 45{,}8$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 2{,}15$

Таблица 3

н-Гексан

$M = 86{,}17$; $\Pi = 270{,}1$

$T°$, К	$D - d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
393,2	0,5468	3,924	40,16
403,2	0,5317	4,893	33,12
413,2	0,51564	6,060	27,58
423,2	0,4977	7,380	23,46
433,2	0,47797	8,940	20,166
453,2	0,43282	12,700	15,68
473,2	0,37321	17,570	13,14
493,2	0,2799	23,820	12,925
503,2	0,1924	27,570	16,240
506,2	0,1402	28,800	21,340
$T_{кр} = 508{,}0$	$d_{кр} = 0{,}2344$	$P_{кр} = 29{,}62$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 12{,}41$

Таблица 4

н-Октан

$M = 114{,}22$; $\Pi = 350{,}2$

$T°$, К	$D - d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
293,2	0,7021	0,01375	11832
333,2	0,6690	0,1024	1667,3
373,2	0,6634	0,4653	387,6
453,2	0,54244	3,653	57,653
493,2	0,47656	7,728	31,014
513,2	0,43088	10,81	24,53
533,2	0,37417	14,72	20,74
545,2	0,32222	17,64	19,92
553,2	0,29347	19,76	20,39
563,2	0,2019	22,54	25,1
$T_{кр} = 569{,}4$	$d_{кр} = 0{,}2327$	$P_{кр} = 24{,}7$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 19{,}92$

Найденные нами соотношения парахора с критическим объемом, также с молярными объемами жидкости и пара при $T_{\sigma=1}$, свидетельствуют о том, что парахор можно рассматривать как молярный объем насыщенной паром жидкости*. Поэтому нами были предприняты исследования возможности нахождения величины $\frac{WV}{V-W}$, численно равной парахору, методами, не связанными с измерением поверхностного натяже-

* Условным термином «объем ненасыщенной паром жидкости» автор обозначает величину $\frac{1}{D-d}$, т. е. величину, обратную разности плотностей жидкости и пара находящихся в равновесии.

Редакция.

ния. При этом было найдено, что в основу такого метода может бы положен факт прохождения через минимум величины $\psi = \frac{M}{(D-d)P}$, е ее представить как функцию температуры* (см. табл. 2—13).

Таблица 5

Диметиловый эфир

$M = 46{,}068$; $\Pi = 131{,}7$

$T°$, K	$D-d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
303,5	0,6298	6,5	11,252
353,30	0,5036	22,2	4,120
383,76	0,3474	39,3	3,374
394,32	0,2402	47,1	4,071
398,21	0,1586	50,3	5,774
399,21	0,1154	21,2	7,796
399,70	0,0761	51,7	11,72
$T_{кр} = 100{,}1$	$d_{кр} = 0{,}2714$	$P_{кр} = 52{,}0$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 3{,}264$

Таблица 6

Диэтиловый эфир

$M = 74{,}12$; $\Pi = 211{,}9$

$T°$, K	$D-d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
373,2	0,59183	6,394	19,620
393,2	0,54706	9,861	13,760
413,2	0,49362	14,560	10,315
433,2	0,42559	20,800	8,387
443,2	0,3790	24,570	7,972
453,2	0,3133	28,810	8,225
458,2	0,2680	31,120	8,881
463,2	0,2043	33,570	11,210
466,2	0,1288	35,000	16,470
$T_{кр} = 467{,}0$	$d_{кр} = 0{,}2625$	$P_{кр} = 35{,}52$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 7{,}950$

Для неполярных и малополярных веществ минимальное значен оказывается приблизительно равным

$$\psi = \frac{V_{кр}}{P_{кр}} = \frac{\Pi}{P_{\sigma=1}}.$$

Обозначив штрихом ту температуру (T'), при которой рассматрива функция имеет минимальное значение, можем записать:

$$\frac{M}{(D-d)_{T'}} = \frac{P_{T'}}{P_{\sigma=1}}\Pi.$$

* P — давление насыщенного пара.

Сопоставление T' и $T_{\sigma=1}$ для многих веществ показало, что $T'=T_{\sigma=1}$, и, следовательно,

$$\frac{M}{(D-d)_{T'}}=\Pi.$$

Таблица 7

Бензол

$M=78{,}108$; $\Pi=206{,}3$

$T°$, K	$D-d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
293,2	0,8786	0,0982	905,3
353,2	0,811762	0,9916	97,02
423,2	0,71663	5,709	19,106
443,2	0,68343	8,386	13,67
473,2	0,62504	14,03	8,907
533,2	0,4294	33,39	5,448
544,2	0,3786	38,5	5,358
553,2	0,2854	43,12	6,345
559,3	0,2036	46,5	8,249
$T_{кр}=561{,}7$	$d_{кр}=0{,}3045$	$P_{кр}=47{,}9$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}}=5{,}354$

Таблица 8

Четыреххлористый углерод

$M=153{,}838$; $\Pi=219{,}9$

$T°$, K	$D-d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
293,2	1,5931	0,1197	806,68
353,2	1,464417	1,1092	94,72
453,2	1,19651	10,39	12,39
473,2	1,11462	14,39	9,59
493,2	1,0187	19,47	7,756
513,2	0,8980	25,83	6,682
533,2	0,7263	33,58	6,306
537,6	0,6995	35,50	6,190
543,2	0,5899	38,15	6,835
553,2	0,4037	43,16	8,800
$T_{кр}=556{,}35$	$d_{кр}=0{,}5576$	$P_{кр}=45{,}0$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}}=6{,}126$

Таким образом, определяя для данного вещества T', при которой ψ имеет минимальное значение, и, зная давление насыщенного пара при этой температуре, можно найти численное значение парахора по формуле:

$$\Pi=\psi_{T'}P_{T'}=\frac{M}{(D-d)_{T'}}. \qquad (7)$$

В табл. 14 приведены парахоры ряда органических и неорганически веществ, найденные этим методом. Их значения вполне удовлетворительн совпадают с численными значениями П, полученными по методу Сегдена Результаты приведенных исследований позволяют заключить, что размер ность парахора должна быть равна см^3/моль, а не г$^{1/4}$ см^3/сек.$^{1/2}$ моль как это вытекает из математического выражения парахора, представлен ного в том виде, в каком оно предложено Сегденом (1) и (2).

Таблица 9

Неон

$M = 20{,}183$; $\Pi = 25$

$T°$, К	$D - d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
25,28	1,2329	0,50	32,74
27,26	1,2048	1,10	15,23
30,24	1,1295	2,30	7,77
33,20	1,0500	4,50	4,27
36,16	0,9501	7,60	2,79
37,94	0,8742	10,40	2,22
39,19	0,8121	12,70	1,95
41,18	0,6886	16,85	1,74
42,13	0,4093	19,00	2,59
$T_{кр} = 44{,}81$	$d_{кр} = 0{,}4835$	$P_{кр} = 27{,}11$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 1{,}54$

Таблица 10

Аргон

$M = 39{,}944$; $\Pi = 54$

$T°$, К	$D - d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
90,05	1,36595	1,30	22,490
107,81	1,31025	5,40	5,644
111,97	1,18691	7,47	4,529
122,44	1,07066	13,70	2,723
133,00	0,90904	22,50	1,950
137,70	0,71391	28,40	1,720
141,66	0,72067	33,20	1,660
148,03	0,47755	42,00	1,990
$T_{кр} = 150{,}76$	$d_{кр} = 0{,}53078$	$P_{кр} = 48{,}0$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 1{,}56$

Можно показать, что величины $\frac{M}{(D-d)_{T'}}$ и парахор могут быть лег ко приведены к одной и той же размерности без каких-либо принципи альных изменений в уравнении, связывающем парахор с поверхностны натяжением и разностью плотностей жидкости и пара вещества.

Действительно, по А. И. Бачинскому [9] а также [10]

$$\sigma_T = c(D - d)_T^4$$

Таблица 11

Криптон

$M = 83{,}7$; $\Pi = 73{,}5$

$T°$, K	$D - d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
126,02	2,35737	1,6	22,180
134,18	2,28204	2,88	12,73
153,39	2,07856	6,70	6,008
163,74	1,94496	11,40	3,774
170,98	1,83726	15,60	2,919
180,88	1,65804	22,20	2,273
188,44	1,49049	27,00	2,079
193,69	1,34760	31,00	2,003
199,69	1,1387	37,00	1,986
202,00	1,0373	39,0	2,069
204,00	0,9098	42,6	2,160
206,00	0,7767	46,0	2,343
208,26	0,5459	49,6	3,091
$T_{кр} = 210{,}6$	$d_{кр} = 0{,}909$	$P_{кр} = 54{,}2$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 1{,}7$

$$\sigma_{T'} = c\,(D - d)^4_{T'},$$

откуда

$$\sqrt[4]{\frac{\sigma_T}{\sigma_{T'}}} = \frac{(D-d)_T}{(D-d)_{T'}} \tag{8}$$

$$\frac{\sqrt[4]{\frac{\sigma_T}{\sigma_{T'}}}}{(D-d)_T} = \text{const} = \frac{1}{(D-d)_{T'}} \tag{9}$$

Величина $\frac{1}{(D-d)_{T'}}$ есть не что иное, как удельный парахор данного вещества, т. е. объем одного грамма вещества, находящегося в состоянии жидкости, ненасыщенной* собственным паром, при температуре, обуславливающей поверхностное натяжение, равное единице.

Молярный парахор равен произведению удельного парахора на молекулярный вес вещества:

$$\frac{\sqrt[4]{(\sigma_T / \sigma_{T'})}\,M}{(D-d)_T} = \frac{M}{(D-d)_{T'}} = \Pi\,\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}\,. \tag{10}$$

* Плотность (D) любой насыщенной жидкости (т. е. находящейся в равновесии с своим паром) можно представить как сумму плотностей ненасыщенной жидкости ($d_ж$) и насыщенного пара (d):

$$D = d_ж + d,$$

откуда

$$d_ж = D - d.$$

Таблица 12

Ксенон

$M = 131{,}3$; $\Pi = 93{,}88$

$T°$, K	$D - d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
206,46	2,704	6,9	7,036
213,96	2,616	8,9	5,639
224,06	2,502	12,3	4,265
233,96	2,367	15,9	3,488
242,96	2,231	19,6	3,002
253,01	2,062	26,0	2,448
263,26	1,856	33,4	2,117
268,26	1,711	37,2	2,062
273,14	1,566	41,2	2,034
283,26	1,148	50,6	2,259
288,26	0,758	56,0	3,093
$T_{кр} = 289{,}8$	$d_{кр} = 1{,}15$	$P_{кр} = 58{,}22$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 1{,}96$

Таблица 13

Двуокись углерода

$M = 44{,}01$; $\Pi = 77{,}5$

$T°$, K	$D - d$	P, атм	$\frac{M}{(D-d)P}$
279,11	0,7661	40,6	1,411
284,4	0,7238	45,8	1,327
290,4	0,6324	52,8	1,318
296,1	0,5259	60,5	1,383
298,2	0,4800	63,5	1,443
300,2	0,4000	66,5	1,657
301,2	0,3500	67,97	1,849
$T_{кр} = 304{,}2$	$d_{кр} = 0{,}4683$	$P_{кр} = 72{,}947$	$\frac{V_{кр}}{P_{кр}} = 1{,}317$

Проведенные нами исследования позволяют заключить, что уравнени А. И. Бачинского, связывающему поверхностное натяжение (σ) с пло ностью жидкости (D) и пара (d), необходимо придать более общий расшифрованный вид, а именно:

$$\sqrt[m]{\frac{\sigma_T}{\sigma_{T'}}} = \frac{1}{(D-d)_{T'}}(D-d)_T\,, \qquad (1$$

где T' — температура, при которой $\sigma = 1$; m — постоянная для данно вещества и в большинстве случаев равная приблизительно четырем.

Вместо математического выражения парахора, предложенного Сегд ном (1), которое приводит к размерности, не соответствующей физичес

Таблица 14

Вещество	T', °K	$\psi_{T'}$	P, атм	$\Pi = \psi_{T'}, P_{T'}$	$\frac{\sigma^{1/4} M}{D-d}$
Неон	40,99	1,600	16,40	26,24	25,00
Аргон	140,66	1,600	32,15	51,44	54,00
Криптон	199,69	1,986	37,00	73,50	—
Ксенон	280,50	1,960	47,90	93,88	—
Двуокись углерода	294,20	1,317	59,00	77,72	77,50
Метан	180,00	2,200	33,00	72,60	72,60
н-Гексан	486,76	12,400	21,60	267,84	270,10
н-Гептан	517,38	15,990	19,40	310,21	310,20
н-Октан	545,30	19,920	17,64	351,39	350,20
Диметиловый эфир	383,70	3,374	39,30	132,60	—
Диэтиловый эфир	448,00	7,950	26,60	211,47	211,70
Бензол	544,80	5,358	38,50	206,30	206,30
Четыреххлористый углерод	587,43	6,190	35,50	219,74	219,90

ту значению парахора, следует пользоваться другим выражением, вытекающим из (11):

$$\Pi = \frac{\sqrt[m]{(\sigma_T / \sigma_{T'})}\, M}{(D-d)_T} = \frac{M}{(D-d)_{T'}}. \qquad (12)$$

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность С. В. Горбачеву и М. Х. Карапетьянцу за ценные советы и Н. С. Пузановой за техническую помощь, оказанную при выполнении этой работы.

Выводы

1. Установлено, что при температуре (T'), обуславливающей равенство поверхностного натяжения (σ) единице, существуют следующие соотношения между парахором (Π) и объемами насыщенной жидкости (W) и насыщенного пара (V), а также между парахором и критическими константами ($V_{кр}$, $P_{кр}$):

$$\frac{\Pi}{V} = \frac{W}{V-W}; \qquad \Pi = \frac{P_{T'}}{P_{кр}} V_{кр},$$

где $P_{T'}$ — давление насыщенного пара при T'.

2. Предложен общий вид уравнения, связывающего поверхностное натяжение с плотностью жидкости (D) и пара (d):

$$\sqrt[m]{\frac{\sigma_T}{\sigma_{T'}}} = \frac{1}{(D-d)_{T'}} (D-d)_T,$$

где $\frac{1}{(D-d)_{T'}}$ — удельный парахор, т. е. удельный объем ненасыщенной жидкости при T'; m — постоянная для данного вещества, во многих случаях она приблизительно равна четырем.

3. Найдено, что молекулярный парахор имеет размерность объема и может быть вычислен по формуле

$$\Pi = \sqrt[m]{\frac{\sigma_T}{\sigma_{T'}}} \frac{M}{(D-d)_T} = \frac{M}{(D-d)_{T'}}.$$

Молекулярный парахор есть объем граммоля ненасыщенной паро жидкости при температуре (T'), обуславливающей равенство поверхност ного натяжения единице.

4. Представлен путь нахождения парахора, не связанный с измере нием поверхностного натяжения и основанный на том факте, что графи $\frac{M}{(D-d)P} = f(T)$, проходит через минимум; в точке минимума аргумен $T = T'$, а $\frac{M}{(D-d)_{T'}} = \Pi$.

Поступила
11. VII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Sugden, Journ. Chem. Soc., **125**, 1177, 1924.
2. Ferguson a. Kennedy, Trans. Farad. Soc., **32**, 1474, 1936.
3. Telang, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 1883, 1898, 1949.
4. В. К. Марков, ДАН, **85**, 1321, 1952.
5. Справочник физ.-хим. и технолог. величин, 10, 23—43, 1933, Технич. энциклопе дия.
6. Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, I, 623—634, 672—726, 1951 Госхимиздат.
7. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Д. Ти личеева, вып. 2, 1947; вып. 3, 1951; вып. 4, 1953.
8. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Ergänrungsb. I, 173—186, 1931.
9. А. И. Бачинский, Изв. Физ. ин-та, III, 1921.
10. McLeod, Trans. Farad. Soc., **19**, 38, 1923.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ Э. Д. С.

СИСТЕМА КАДМИЙ — ВИСМУТ

А. В. Никольская и Я. И. Герасимов

При исследовании равновесий восстановления смесей окислов и солеобразных соединений нередко в числе конечных продуктов восстановления находятся интерметаллические соединения и твердые металлические растворы.

Так, конечными продуктами восстановления водородом вольфраматов железа, кобальта и никеля являются соединения Fe_7W_6, Co_7W_6, Ni_4W [1]. Восстановление окиси хрома сильно облегчается в присутствии никеля, причем образуется сплав Cr + + Ni [2]. Для полного термодинамического исследования в этих случаях необходимо изучение свободной энергии образования смешанных металлических продуктов, что достигается использованием метода измерения электродвижущих сил (э. д. с.).

Первыми исследованиями э. д. с. металлических сплавов являются работы по изучению амальгамных цепей при обычных температурах. Работы с бинарными твердыми растворами других металлов, выполненные при низких температурах, вызывают сомнения в правильности термодинамических выводов из-за трудности достижения этих условиях равновесного состояния.

Работы в этой области при высоких температурах начались позднее (начиная с 1923 г.), для сплавов в жидком состоянии [3], [4], а затем и для сплавов в твердом состоянии (серия работ Оландера [5]); в дальнейшем список работ все увеличивался.

Из работ последнего времени следует указать работы Клеппа [6] для расплавов, содержащих золото, и работу Эллиота и Чипмана с кадмиевыми растворами [7].

О. А. Есин и И. Т. Срывалин [8] применили метод э.д.с. для изучения свойств расплавленных сульфидов при температурах 1180—1300° с целью выявления природы взаимодействия сульфидных расплавов с жидкими силикатами.

А. Ф. Капустинский и И. А. Маколкин [9] использовали метод э. д. с. для изучения свободных энергий образования металлических сульфидов при температуре 25°.

Приступая к освоению и использованию метода э.д.с. для исследования металлических систем при высоких температурах мы, естественно, решили выбрать в качестве первого объекта исследования металлическую бинарную жидкую систему при умеренно высоких температурах. Наше внимание остановилось на расплавах кадмий — висмут, явившихся наряду, с другими предметом исследования Тейлора [3] и Эллиота и Чипмана, проводивших работу одновременно с нами *.

Тейлор провел одно из первых термодинамических исследований металлических сплавов методом э. д.с., он исследовал бинарные системы Cd — Sn, Cd — Pb, Cd — Bi, Cd — Zn и Zn — Sn. Система Cd — Bi была им изучена в интервале 420 — 535°, было обнаружено ее более сложное поведение, чем остальных изученных систем, а именно небольшие отклонения от идеальных законов, перемена знака этих отклонений и необычное возрастание отрицательного отклонения с ростом температуры. Тейлор предположил наличие в расплаве соединения Cd_3Bi_2, которое не отмечено на диаграммах плавкости. Исследование [7] также подтвердило перемену знака отклонения от идеального раствора, но обработка результатов проведена авторами лишь для одной температуры.

Мы решили провести новое исследование системы Cd — Bi и более подробно и тщательно изучить связь между отклонениями этого расплава от идеальных законов и составом в возможно более широком интервале температур и концентраций. Полученные нами данные подтверждают основные результаты Тейлора, но дают в то же время ряд интересных по-

* Мы познакомились с этой работой после окончания нашего исследования.

дробностей, показывающих, что на поведении этого расплава отражаются как общие закономерности межатомных взаимодействий, так и специфические, повидимому, химические взаимодействия, резко проявляющиеся в узких интервалах концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод э.д.с. в примененных к термодинамическому исследованию металлических растворов состоит в изучении концентрационных цепей следующего типа:

$$Me_I \mid Me_I^{ион} \mid Me_I - Me_{II}.$$

Под Me_I подразумевается металл менее благородный, чем Me_{II}. Токообразующим процессом является переход ионов Me_I от электрода, в котором активность этого металла выше, к другому электроду, в котором его активность ниже.

Основным условием при исследовании методом э.д.с. является создание ячейки, работающей обратимо, ибо только в этом случае э.д.с. будет отвечать работе химического процесса, протекающего в ячейке. Поэтому принципиально важным вопросом является правильный выбор электролита. Цепь будет обратима только в том случае, если Me_{II} не будет реагировать с электролитом. Возможно изучение только таких пар металлов, электрохимическая природа которых достаточно различна. Критический разбор имеющихся работ с этой точки зрения дан в статье [10].

Исследование проводилось при температурах 400—650°, электроды при этих температурах находились в жидком состоянии.

Рис. 1. × — результаты первой серии опытов, ● — результаты второй серии опытов, $t = 485°$

Измерение э. д. с. во всех просмотренных работах проводилось компенсационным методом. Применялись приборы — ячейки различной конструкции, но по существу все они представляли собой сосуд-ванну для электролита, в которой размещались электроды. Для электродов использовались или углубления, специально сделанные в дне сосуда-ванны, или отдельные специальные сосуды.

Все данные настоящей работы получены в опытах, разбивающихся на две серии. Первая серия была проведена для температурного интервала 485—650°; при этом в качестве ячейки использовался фарфоровый стакан с маленькими фарфоровыми тигельками. Стакан имел диаметр 60 мм и высоту 110 мм. Тигельки применялись с нижним диаметром 10 мм и верхним 18 мм, высотой 25 мм.

На дне стакана устанавливалось шесть тиглей, в промежутке между ними помещалась термопара. Эта методика заимствована нами из диссертационной работы М. С. Лантратова [11]. Метод прост, не треубет сложного оборудования и дает возможность за время одного опыта исследовать несколько сплавов, что значительно экономит время и материалы. Вместе с тем полученные нами этим методом результаты были достаточно устойчивы и воспроизводимы.

Все же наряду с описанным методом мы пытались изыскать другую конструкцию ячейки, которая позволила бы создать бо́льшую равномерность температуры по всему объему ячейки, дала бы возможность проследить влияние газовой атмосферы, а также с большей надежностью обеспечила бы центрирование токоотводов. В связи с этим во второй серии опытов для температурного интервала 485—400° была использована другая ячейка. Измерения при 485° были снова повторены во второй серии с целью убедиться, что результаты измерений двух серий не будут отличаться из-за изменения ячейки. Изотерма N_{Cd} —э. д. с. при 485°, изображенная на рис. 1, показывает, что результаты обеих серий вполне совпадают.

Во второй серии опытов в качестве ячейки служил специально изготовленный сосуд з тугоплавкого стекла в виде круглодонного цилиндра высотой 250 мм и диаметром 5 мм. Вместо тиглей применялись специальные полуэлементы, изготовленные также из угоплавкого стекла. Внешний вид полуэлемента изображен на рис. 2. В основных воих чертах конструкция полуэлемента заимствована из работы [12]. Длина полулемента 300 мм, диаметр 10—12 мм; на высоте 20—25 мм от дна имеется отверстие, корое обеспечивает сообщение электрода с электролитом, общим для всех электродов. Полуэлемент закрывается пришлифованной пробкой; пробка — полая, через нее ввоятся токоотводы. Токоотводами служили в обеих сериях опытов молибденовые проолочки, защищенные фарфоровыми капиллярами; диаметр проволок был 1 мм. В верхей части полуэлемента имеется отросток с краном, через который может входить газ, сли имеется в виду провести исследование в атмосфере инертного газа; мы провели неколько опытов в атмосфере азота, после чего пришли к заключению, что в нашем слуае газовая среда не влияла на результаты. Полуэлементы вводятся в цилиндричекий сосуд через отверстия в крышке прибора; крышка изготовлялась из асбеста, обработанного жидким стеклом. Одновременно в чейке могли размещаться пять полуэлементов и термопара. Для беспечения равномерности температур по всей ячейке она погрукалась в металлический кожух из жаростойкой стали (в первой ерии опытов погружался фарфоровый стакан), и все помещалось тигельную электропечь.

При работе с ячейкой из тугоплавкого стекла использовалась ечь с глубиной тигля 160 мм, при общей высоте печи 340 мм. При аботе с фарфоровым стаканом печь имела глубину тигля 140 мм, ысоту 160 мм.

Во избежание возможности появления термоэлектродвижущей илы токоотводы погружались в металл везде на одинаковом уровне, и длина их была достаточной для того, чтобы холодные концы мели комнатную температуру. При помощи зажимов холодные онцы соединялись с медными проводами, которые вели к потенциоетру.

Для измерения э. д. с. служил высокоомный потенциометр Эталон». В качестве нулевого инструмента применялся микроперметр с чувствительностью 10^{-6}А. Измерения могли быть выолнены с точностью до $\pm$ 0,05 mV. Температура измерялась хроель-алюмелевой термопарой, которая работала в соединении с поенциометром типа III-71. Точностью отсчета была $\pm$0,025 mV, то соответствует 0,5°. Термопара предварительно градуировалась о точкам плавления олова, свинца, кадмия, цинка, хлористого винца и сурьмы.

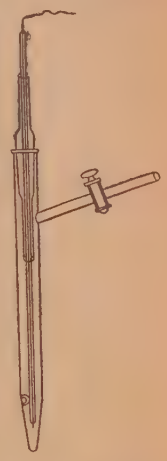


Рис. 2. Внешний вид полуэлемента

Постоянство температуры в печи поддерживалось при поощи лампового терморегулятора. В ячейке отмечались колебания температуры $\pm$1°.

Металлы кадмий и висмут, использованные в работе, были предварительно подергнуты спектральному анализу на примеси других металлов. В качестве примеси кадмии были обнаружены только следы магния. В висмуте было найдено: меди <0,0007%, свинца <0,003%, серебра 0,00013%. Для очистки от окислов раплавленные еталлы натягивались в трубочки из тугоплавкого стекла диаметром 2—2,5 мм. Электро-ы-сплавы изготовлялись непосредственно в тех же тиглях, где они и находились во ремя опыта. Чистый кадмий и электроды-сплавы брались в количестве 8 г для каждого лектрода в случае работы в тиглях и 5—6 г во второй серии исследования. Состав электродов-сплавов рассчитывался из навесок.

В качестве электролита служила смесь KCl—LiCl эвтектического состава, в коорую добавлялся хлористый кадмий в количестве 5% по весу. Использовался преарат химически чистого хлористого лития, который не подвергался перекристаллизаии. Хлористый калий и хлористый кадмий, чистые для анализа, перекристаллизоывались.

Все соли предварительно высушивались в сушильном шкафу при 150°, а затем мешивались и подвергались окончательному обезвоживанию барботированием сухого лористого водорода через расплав смеси при 400—450° в течение 2—2,5 час. Обезвоенная таким образом смесь солей хранилась в герметически закрытой банке.

Порядок проведения опыта. Ячейка в собранном виде, т. е. фарфоровый стакан с поставленными на его дне фарфоровыми тигельками или стеклянный сосуд полуэлементами, помещалась в стальной кожух и опускалась в тигельную электроечь. Температура печи поднималась до начальной температуры опыта, после чего в чейку вливался расплав электролита, предварительно расплавленный в другой печи подвергнутый дополнительному обезвоживанию сухим хлористым водородом в течение 5—20 мин. при температуре опыта. Затем каждое гнездо — тигель или полуэлемент— агружались металлом. Тигли загружались через специальную воронку с длинным онцом, в полуэлементы металл бросался через верхнее отверстие. Два гнезда заполялись чистым кадмием, остальные—навесками кадмия и висмута. После этого стакан акрывался асбестовой крышкой с отверстиями для токоотводов и термопары. В аждое гнездо вводился токоотвод, в ячейку вносилась термопара. К измерениям при-

ступали после того, как э. д. с. между кадмиевыми электродами становилась равной нулю. Обычно показания для э. д. с. сплавов становились устойчивыми только через 4—5 час. от начала опыта. Это время, повидимому, требуется для выравнивания температуры и гомогенизации сплавов.

Измерения проводились через интервалы времени 10—15 мин. Если последовательные три измерения отличались друг от друга не больше чем на 0,1 mV, то измерения при данной температуре заканчивались и начинались измерения при других температурах.

Совпадение кривых э. д. с.— T при прямом и обратном ходе температуры проверялось опытом. Как показали опыты, показания между двумя кадмиевыми электродами во время опытов иногда отклонялись от нуля, отклонения доходили до нескольких десятых милливольта; обычно эти нарушения в показаниях удавалось снижать до 0,1—0,2 mV путем вращения токоотводов и встряхивания прибора. Можно предполагать, что эти отклонения следует отнести за счет пузырьков, скопляющихся у электродов, а также за счет неравномерности температуры по всему объему ячейки.

Так как эти факторы могут влиять и на электроды сплава, то точность наших измерений мы принимаем $\pm 0{,}1$ mV, несмотря на то что измерения могут быть выполнены с точностью до $\pm 0{,}05$ mV.

Обработка результатов. Активность кадмия рассчитывалась из соотношения $nFE = -RT \ln a_{Cd}$; за стандартное состояние кадмия принималось состояние жидкого кадмия при той же температуре.

Экспериментальный материал приведен в табл. 1. На опытных кривых — изотермах $N_{Cd} - \ln k_{Cd}$ (k_{Cd} — коэффициент активности) выявился сложный характер зависимости этой величины от состава со значительными отклонениями от простого хода на отдельных участках кривой, закономерно повторяющимися на всех изотермах с постепенным исчезновением при росте температуры.

Для термодинамической обработки необходимо было сгладить вычисленные непосредственно из опытных данных э. д. с. значения $\lg k_{Cd}$. Для этой цели мы проводили графическую обработку $\lg k_{Cd}$ таким образом, чтобы не нарушалось соответствие между $\lg k_{Cd}$ и теплотой растворения кадмия ($\bar{Q}_{Cd}$). Теплоты растворения находились по наклонам кривых $\lg k_{Cd} - 1/T$ ($\lg k_{Cd}$ брались сглаженные по изотермам).

Мы опускаем здесь подробности графической обработки взаимозависимости $\lg k_{Cd}$ и $\bar{Q}_{Cd}$. Достаточно сказать, что при окончательной обработке были рассчитаны $\Delta \lg k_{Cd} = \frac{\bar{Q}_{Cd}}{4{,}576} \Delta \frac{1}{T}$ для расплавов постоянного состава в интервале 400—650° с ΔT, отвечающем $\Delta T = 25°$, при этом были поставлены следующие два условия:

1) сглаженные величины $\lg k'_{Cd}$ в сумме должны равняться сумме исходных $\sum \lg k'_{Cd} = \sum \lg k_{Cd}$ при $N_{Cd} = \text{const}$.

2) Разности $\Delta \lg k_{Cd}$ должны равняться величинам $\Delta \lg k_{Cd} = \frac{\bar{Q}_{Cd}}{4{,}576} \Delta \frac{1}{T}$.

Если обозначить эти последние для краткости $\Delta_1, \Delta_2, \ldots, \Delta_i$ тогда

$$\lg k'_1 = \lg k'_1,$$
$$\lg k'_2 = \lg k'_1 + \Delta_1,$$
$$\lg k'_3 = \lg k'_1 + \Delta_1 + \Delta_2,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$\lg k_i = \lg k'_1 + \Delta_1 + \Delta_2 + \ldots + \Delta_{i-1}$$

$$\sum \lg k'_i = i \lg k'_1 + (i-1)\Delta_1 + (i-2)\Delta_2 + \ldots + \Delta_{i-1},$$

по условию $\sum \lg k'_i = \sum \lg k_i$; следовательно,

$$\lg k'_1 = \frac{\sum \lg k_i - (i-1)\Delta_1 (i-2)\Delta_2 - \ldots - \Delta_{i-1}}{i}. \quad (1$$

Таблица 1 (Серия 1)

Э. д. с. расплавов Cd — Bi

Состав сплавов % ат. Cd	$\lg N_{Cd}$	485°		515°		548°			575°			600°		650°	
		э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$	э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$	э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$ сглаж.	э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$ сглаж.	э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$	э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
89,60	—0,0477	3,2	+0,0052	3,3	+0,0055	3,4	+0,0053	+0,0064	3,6	+0,0049	+0,0061	3,8	+0,0038	3,9	+0,0051
84,93	—0,0709	4,75	+0,0077	5,05	+0,0063	5,4	+0,0046	+0,0055	5,7	+0,0031	+0,0042	5,35	+0,0022	6,6	—0,0012
74,19	—0,1297	9,6	+0,0021	10,1	+0,0005	10,6	+0,0004	—0,0007	11,1	—0,0022	—0,0021	11,55	—0,0037	—	—
64,93	—0,1876	14,8	—0,0092	15,6	—0,0119	16,4	—0,0137	—0,0108	17,2	—0,0166	—0,0122	17,8	—0,0179	19,1	—0,0209
63,58	—0,1967	15,4	—0,0080	16,1	—0,0092	16,9	—0,0108	—0,0136	17,5	—0,0121	—0,0160	18,5	—0,0169	—	—
59,68	—0,2242	18,4	—0,0204	19,3	—0,0227	20,2	—0,0238	—0,0232	21,0	—0,0254	—0,0249	21,8	—0,0275	23,3	—0,0302
50,02	—0,3008	25,7	—0,0409	27,0	—0,0445	28,15	—0,0448	—0,0434	29,2	—0,0463	—0,0445	30,15	—0,0473	32,2	—0,0508
39,70	—0,4012	34,3	—0,0548	36,0	—0,0513	37,6	—0,0604	—0,0559	39,05	—0,0629	—0,0577	40,2	—0,0629	42,9	—0,0673
34,78	—0,4587	39,6	—0,0677	41,8	—0,0759	43,4	—0,0740	—0,0648	44,3	—0,0677	—0,0667	—	—	—	—
29,34	—0,5325	43,65	—0,0478	45,85	—0,0540	48,1	—0,0600	—0,0570	—	—	—	51,3	—0,0597	—	—
25,15	—0,5994	49,5	—0,0588	51,8	—0,0631	54,2	—0,0661	—0,0658	56,15	—0,0678	—0,0683	58,1	—0,0714	61,9	—0,0765
19,85	—0,7022	56,2	—0,0447	—	—	62,0	—0,0588	—0,0565	64,1	—0,0595	—0,0590	65,7	—0,0562	—	—
14,93	—0,8259	64,5	—0,0317	67,4	—0,0363	70,7	—0,0421	—0,0467	73,1	—0,0429	—0,0493	75,4	—0,0447	—	—
11,12	—0,9539	74,1	—0,0312	77,5	—0,0374	80,9	—0,0392	—0,0411	83,9	—0,0433	—0,0442	86,6	—0,0461	92,2	—0,0528

Средняя арифметическая разность	+0,0011	+0,0003
Средняя абсолютная разность Δ	0,0026	0,0020
Средняя абсолютная разность в милливольтах $\Delta \frac{T}{10,080}$	0,20	0,17

Таблица 1 (Серия 2)

Э. д. с. расплавов Cd — Bi

Состав сплавов % ат. Cd	$\lg N_{Cd}$	400°			425°			455°		485°	
		э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$ сглаж.	э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$ сглаж.	э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$	э. д. с. mV	$\lg k_{Cd}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
89,60	—0,0477	2,0	+0,0178	+0,0155	2,3	+0,0145	+0,0127	2,6	+0,0117	3,2	+0,0052
79,96	—0,0972	5,6	+0,0134	+0,0111	6,0	+0,0106	+0,0100	6,3	+0,0100	6,7	+0,0083
73,63	—0,1330	8,8	+0,0012	+0,0025	9,1	+0,0006	+0,0021	9,4	+0,0029	10,0	0,0000
64,88	—0,1878	12,6	—0,0009	—0,0025	13,2	—0,0027	—0,0047	13,9	—0,0046	14,8	—0,0087
60,15	—0,2208	15,4	—0,0098	—0,0124	16,2	—0,0131	—0,0146	17,15	—0,0168	18,0	—0,0185
50,24	—0,2990	22,7	—0,0410	—0,0399	23,7	—0,0432	—0,0401	25,0	—0,0571	26,0	—0,0466
45,21	—0,3449	22,5	—0,0369	—0,0388	26,7	—0,0405	—0,0401	28,2	—0,0454	29,6	—0,0500
40,23	—0,3955	29,4	—0,0447	—0,0422	30,4	—0,0434	—0,0446	32,0	—0,0475	33,7	—0,0525
34,78	—0,4587	—	—	—	—	—	—	37,0	—0,0542	39,6	—0,0677
30,05	—0,5222	38,2	—0,0500	—0,0485	39,7	—0,0510	—0,0523	41,6	—0,0537	43,8	—0,0602
30,00	—0,5229	38,0	—0,0461		39,8	—0,0516		41,8	—0,0557	43,8	—0,0593
25,34	—0,5962	42,5	—0,0401	—0,0448	44,8	—0,0506	—0,0493	47,0	—0,0544	49,3	—0,0590
19,85	—0,7022	48,8	—0,0285	—0,0325	51,2	—0,0369	—0,0378	53,8	—0,0425	56,2	—0,0447
11,20	—0,9508	64,1	—0,0093	—0,0123	67,0	—0,0166	—0,0165	70,6	—0,0226	74,1	—0,0343

Средняя арифметическая разность	—0,0014	—0,0003
Средняя абсолютная разность Δ	0,0024	0,0013
Средняя абсолютная разность в милливольтах $\Delta \frac{T}{10\,000}$	0,16	0,09

По уравнению (1) находились $\lg k_1'$ и затем путем прибавления поочередно Δ_1, $\Delta_2, \ldots$ находились все k_i'; путем сложения их проверялось условие $\sum \lg k_1' = \lg k_i$.

Окончательные величины $\lg k_{Cd}$ сведены в табл. 2 и использовались для дальнейших расчетов.

Из данных табл. 2 были графически найдены для некоторых температур значения $\lg k_{Cd}$, соответствующие тем концентрациям кадмия, которые имелись в опытах; они для удобства сравнения приведены в табл. 1 в столбцах 9, 12 (серия 1) и 5, 8 (серия 2).

Сопоставление опытных и сглаженных величин $\lg k_{Cd}$ показывает, что графическая интерполяция и сглаживание величин $\lg k_{Cd}$ приводят к абсолютным разностям между этими двумя величинами, которые, как правило, соответствуют величинам э. д. с., не превышающим 0,20 mV, т. е. несколько превосходят величину, определяющую точность нашего эксперимента. Тем не менее отдельные неправильности хода изотерм $\lg k_{Cd}$ — N_{Cd}, отмеченные на экспериментальных кривых, закономерно остаются после многократного сглаживания на окончательных изотермах.

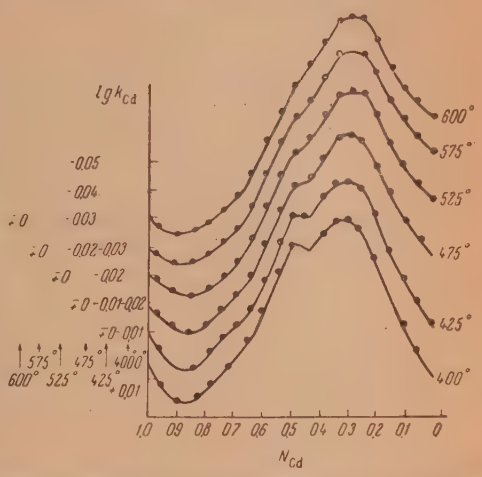


Рис. 3. Зависимость коэффициента активности кадмия от состава расплава Cd — Bi при различных температурах

Вычисление коэффициента активности висмута проведено путем графического интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема

$$\lg k_{Bi} = -\int_{N_{Cd}}^{N_X} \frac{N_{Cd}}{N_{Bi}}\, d \lg k_{Cd}\,.$$

Интегрирование проводилось так, что полученные значения $\lg k_{Bi}$, отвечали стандартному состоянию — жидкий висмут. Интегрирование выполнено для восьми температур. Найденные величины приводятся в табл. 3. Графическое изображение зависимости величин $\lg k_{Cd}$ и $\lg k_{Bi}$ от концентрации расплава при различных температурах приводится на рис. 3 и 4. Из величин $\lg k_{Bi}$ рассчитывались теплоты растворения висмута, средние в интервале $t_2 - t_1$, из соотношения $\frac{\Delta \lg k_{Bi}}{\Delta (1/T)} = \frac{\overline{Q}_{Bi}}{4{,}576}$. Для вычисления избыточных энтропий компонентов необходимо было перейти от теплот растворения для интервала температуры к значениям теплот при определенных температурах. Эти значения были получены интерполяцией из графика политерм $Q/4{,}576 - T$. Для построения политерм полученные ранее значения $Q/4{,}576 - T$ относились к температуре, являющейся средней температурой интервала $t_2 - t_1$. Парциальные избыточные энтропии смешения обоих компонентов найдены, исходя из соотношения:

$$\frac{\Delta \overline{S}_i^{\text{изб}}}{R} = \frac{\overline{Q}_i}{RT} - \ln k_i.$$

Таблица 2

Коэффициент активности кадмия в расплаве Cd — Bi

N_{Cd}	400°	425°	450°	475°	500°	525°	550°	575°	600°	625°	650°
	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$	$\lg k_{Cd}$
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,95	0,0105	0,0080	0,0061	0,0047	0,0038	0,0033	0,0032	0,0034	0,0039	0,0047	0,0057
0,90	0,0153	0,0126	0,0105	0,0088	0,0076	0,0068	0,0063	0,0061	0,0061	0,0064	0,0069
0,85	0,0149	0,0130	0,0112	0,0096	0,0081	0,0067	0,0054	0,0042	0,0031	0,0021	0,0012
0,80	0,0111	0,0102	0,0092	0,0082	0,0071	0,0048	0,0046	0,0031	0,0015	—0,0003	—0,0023
0,75	0,0038	0,0034	0,0030	0,0025	0,0019	0,0011	±0,0000	—0,0014	—0,0031	—0,0053	—0,0082
0,70	0,0005	—0,0001	—0,0007	—0,0013	—0,0020	—0,0028	—0,0038	—0,0051	—0,0068	—0,0092	—0,0124
0,65	—0,0024	—0,0045	—0,0062	—0,0076	—0,0088	—0,0098	—0,0107	—0,0118	—0,0132	—0,0154	—0,0185
0,60	—0,0127	—0,0152	—0,0174	—0,0192	—0,0207	—0,0220	—0,0231	—0,0241	—0,0250	—0,0259	—0,0267
0,55	—0,0282	—0,0289	—0,0296	—0,0304	—0,0313	—0,0323	—0,0334	—0,0345	—0,0357	—0,0370	—0,0384
0,50	—0,0401	—0,0403	—0,0406	—0,0410	—0,0416	—0,0424	—0,0435	—0,0448	—0,0462	—0,0479	—0,0499
0,45	—0,0384	—0,0401	—0,0418	—0,0434	—0,0449	—0,0465	—0,0481	—0,0499	—0,0518	—0,0540	—0,0565
0,40	—0,0423	—0,0448	—0,0472	—0,0495	—0,0516	—0,0536	—0,0556	—0,0577	—0,0598	—0,0620	—0,0643
0,35	—0,0491	—0,0522	—0,0551	—0,0577	—0,0601	—0,0624	—0,0646	—0,0669	—0,0691	—0,0714	—0,0739
0,30	—0,0485	—0,0524	—0,0560	—0,0591	—0,0619	—0,0646	—0,0671	—0,0694	—0,0715	—0,0736	—0,0756
0,25	—0,0447	—0,0491	—0,0531	—0,0567	—0,0600	—0,0630	—0,0657	—0,0681	—0,0703	—0,0723	—0,0742
0,20	—0,0329	—0,0379	—0,0424	—0,0465	—0,0502	—0,0536	—0,0566	—0,0593	—0,0615	—0,0635	—0,0652
0,15	—0,0204	—0,0262	—0,0314	—0,0360	—0,0400	—0,0436	—0,0468	—0,0496	—0,0520	—0,0541	—0,0560
0,10	—0,0095	—0,0161	—0,0221	—0,0274	—0,0321	—0,0363	—0,0398	—0,0427	—0,0450	—0,0469	—0,0484
0,05	—0,0012	—0,0088	—0,0153	—0,0210	—0,0261	—0,0307	—0,0346	—0,0378	—0,0403	—0,0423	—0,0438
0,00	+0,0060	—0,0021	—0,0093	—0,0156	—0,0210	—0,0258	—0,0297	—0,0329	—0,0353	—0,0372	—0,0384

Таблица 3

Коэффициент активности висмута в расплавах Cd — Bi

N_{Cd}	$\lg k_{Bi}$							
	400°	425°	475°	525°	575°	600°	625°	650°
1,0	0,0160	0,0150	0,0120	0,0120	0,0100	—0,0050	—0,0090	—0,0150
),95	—0,0383	—0,0351	—0,0399	—0,0517	—0,0773	—0,0900	—0,1112	—0,1315
),90	—0,1037	—0,0993	—0,0926	—0,0997	—0,1129	—0,1226	—0,1366	—0,1533
),85	—0,1021	—0,1026	—0,0994	—0,0999	—0,1000	—0,1024	—0,1077	—0,1132
),80	—0,0853	—0,0898	—0,0928	—0,0911	—0,0947	—0,0946	—0,0964	—0,0969
),75	—0,0600	—0,0658	—0,0741	—0,0786	—0,0801	—0,0793	—0,0793	—0,0765
),70	—0,0515	—0,0565	—0,0641	—0,0684	—0,0703	—0,0694	—0,0688	—0,0653
),65	—0,0457	—0,0477	—0,0510	—0,0540	—0,0563	—0,0561	—0,0559	—0,0527
),60	—0,0289	—0,0299	—0,0317	—0,0337	—0,0360	—0,0371	—0,0386	—0,0392
),55	—0,0079	—0,0115	—0,0165	—0,0199	—0,0220	—0,0226	—0,0235	—0,0234
),50	+0,0042	+0,0012	—0,0049	—0,0088	—0,0106	—0,0112	—0,0115	—0,0117
),45	0,0029	0,0012	—0,0027	—0,0048	—0,0060	—0,0064	—0,0060	—0,0059
),40	0,0057	0,0046	0,0022	+0,0044	—0,0003	—0,0004	—0,0001	—0,0003
),35	0,0097	0,0090	+0,0072	0,0057	+0,0053	+0,0053	+0,0055	+0,0056
),30	0,0095	0,0091	0,0078	0,0068	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065
),25	0,0081	0,0079	0,0070	0,0063	0,0060	0,0060	0,0061	0,0060
),20	0,0049	0,0048	0,0041	0,0037	0,0036	0,0035	0,0036	0,0035
),15	0,0023	0,0023	0,0019	0,0016	0,0015	0,0015	0,0016	0,0016
),10	0,0008	0,0008	0,0007	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
),05	0,0002	0,0002	0,00015	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
),00	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 4

Полные и парциальные теплоты смешения компонентов в расплаве Cd — Bi *

N_{Cd}	Q_{Cd}, кал/моль			Q_{Bi}, кал/моль			Q, кал/моль		
	400°	475°	575°	400°	475°	575°	400°	475°	575°
,0	0	0	0	—	—	—	0	0	0
,95	238	114	—50	—412	329	1848	206	124	45
,90	251	146	+90	—732	—110	1235	152	120	132
,85	164	160	151	—192	—91	325	111	123	177
,80	82	110	187	328	123	32	111	112	156
,75	27	55	206	412	343	18	123	127	159
,70	50	64	197	448	293	46	169	133	151
,65	197	128	159	183	155	64	192	137	126
,60	233	169	128	82	100	183	173	141	150
,55	59	82	156	274	197	137	155	124	147
,50	12	50	178	265	272	96	138	146	137
,45	151	160	247	164	142	41	158	150	133
,40	219	224	283	118	91	23	158	144	127
,35	274	256	297	91	73	13	155	137	112
,30	343	302	297	50	46	9	138	123	95
,25	384	357	306	41	32	13	127	113	86
,20	434	407	329	27	23	5	108	100	70
,15	512	448	338	12	9	0	87	75	51
,10	567	517	347	5	0	0	61	52	34
,05	627	562	384	0	0	0	31	28	19
0	—	—	—	0	0	0	0	0	0

* Парциальные теплоты (в табл. 5 энтропии) при бесконечном разведении не водятся, так как экстраполирование в этом случае было бы в большой степени ризвольным.

Суммарные величины термодинамических функций для расплавов рас считывались по основному уравнению парциальных величин:

$$G = N_1 \overline{G}_1 + N_2 \overline{G}_2,$$

где G — любая термодинамическая функции состояния.

Полные и парциальные теплоты смешения жидких компонентов в рас плаве Cd — Bi при температурах 400, 475, 575° приведены в табл. 4 Графическое изображение полной теплоты смешения расплава в зави симости от состава при этих температурах дается на рис. 5. Табл. 5 содер жит величины избыточной энтропии смешения и парциальные избыточны энтропии растворения компонентов расплава Cd — Bi при температура 400, 475, 575°. Рис. 6 представляет собой график зависимости избыточно энтропии смешения от состава расплава при температурах 400, 475 и 575

Таблица 5

Полные и парциальные избыточные энтропии смешения компонентов в расплаве Cd — Bi, кал/моль

N_{Cd}	ΔS_{Cd}			ΔS_{Bi}			ΔS		
	400°	475°	575°	400°	475°	575°	400°	475°	575°
1,0	0,000	0,000	0,000	—	—	—	0	0	0
0,95	0,305	0,138	—0,075	—0,437	0,624	2,533	0,268	0,162	0,05
0,90	0,304	0,156	—0,017	—0,614	0,277	1,373	0,212	0,168	0,18
0,85	0,177	0,170	0,159	+0,169	0,333	0,840	0,175	0,193	0,26
0,80	0,054	0,109	0,207	0,732	0,591	0,471	0,189	0,205	0,25
0,75	0,023	0,062	0,250	0,888	0,799	0,388	0,239	0,246	0,28
0,70	0,072	0,092	0,256	0,903	0,686	0,376	0,321	0,269	0,29
0,65	0,303	0,206	0,254	0,482	0,442	0,333	0,365	0,288	0,28
0,60	0,406	0,315	0,262	0,255	0,280	0,381	0,345	0,301	0,30
0,55	0,218	0,250	0,342	0,445	0,339	0,262	0,320	0,289	0,30
0,50	0,204	0,255	0,416	0,316	0,348	0,161	0,290	0,301	0,28
0,45	0,400	0,412	0,521	0,232	0,202	0,076	0,307	0,296	0,27
0,40	0,521	0,527	0,600	0,151	0,132	0,028	0,298	0,290	0,25
0,35	0,633	0,608	0,659	0,092	0,065	—0,003	0,282	0,254	0,22
0,30	0,747	0,675	0,670	0,031	0,025	—0,019	0,246	0,220	0,18
0,25	0,777	0,738	0,674	0,024	0,011	—0,011	0,212	0,193	0,15
0,20	0,798	0,726	0,661	0,018	0,012	—0,008	0,173	0,152	0,12
0,15	0,856	0,765	0,628	0,010	0,003	—0,007	0,136	0,117	0,08
0,10	0,888	0,818	0,609	0,003	0,003	—0,002	0,091	0,080	0,05
0,05	0,938	0,850	0,627	—0,001	0	0	0,046	0,042	0,03
0	—	—	—	0	0	0	0	0	0

Общий ход зависимости свободной энергии, избыточной энтропи а также теплоты смешения от состава расплава, сходен с ходом соотве ствующих кривых у Эллиота и Чипмана. Однако нами найдены на отдел ных участках кривых местные отклонения, которые отсутствуют у Эллио и Чипмана.

Возможно, что распределение экспериментальных точек у данных а торов было иное, чем у нас и не позволило вскрыть этих отклонени возможно и то, что они отнесли их за счет экспериментальных ошибо

В нашей работе мы не сочли возможным пренебречь найденны местными уклонениями, так как они настоятельно повторялись при вс температурах и сплавах одного и того же состава, изготовляемых в разн время.

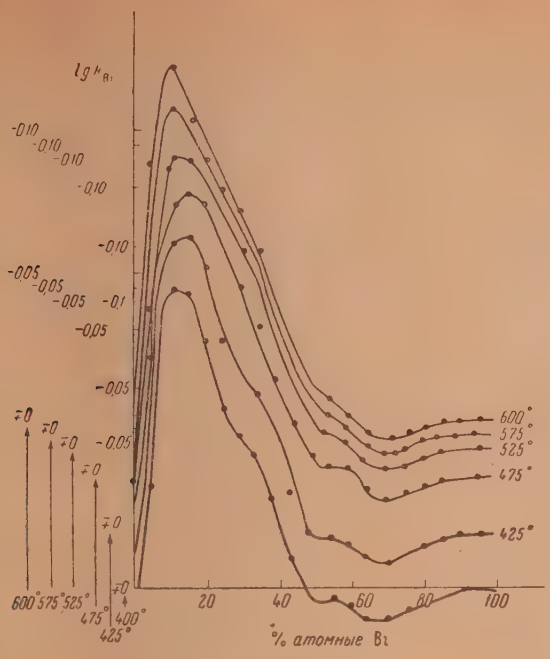


Рис. 4. Зависимость коэффициента активности висмута от состава расплава Cd — Bi при различных температурах

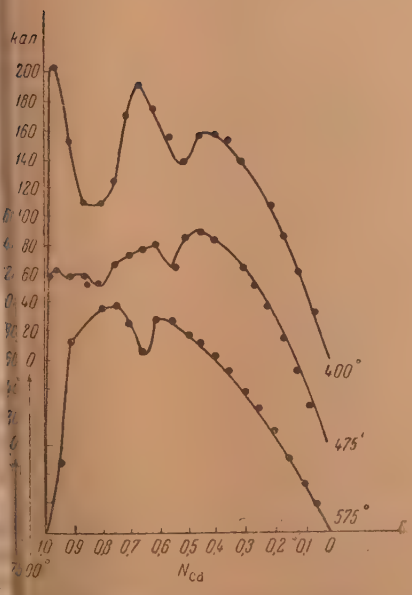


Рис. 5. Зависимость теплоты смешения расплава Cd — Bi от состава расплава

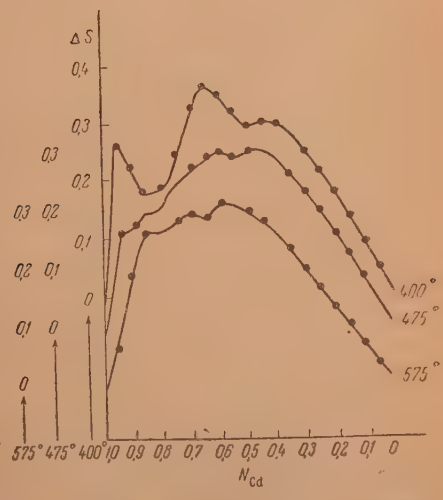


Рис. 6. Зависимость избыточной энтропии смешения от состава расплава Cd — Bi

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 4 (полные теплоты смешения) видно, что тепл образования расплава из жидких компонентов малы, они не превыш 180 кал/моль расплава.* На основании сравнения внутренних давле жидких компонентов или «параметров растворимости» Гильдебра и Скотта [13] можно дать оценку величины теплоты смешения, если пр положить, что получаемый расплав является регулярным. Для ком нентов имеем

$$\mathrm{Cd}:\delta_1=\left(\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{V\ \text{см}^3}\right)^{1/2}=\left(\frac{26800}{13{,}9}\right)^{1/2}=44\left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3}\right)^{1/2};$$

$$\mathrm{Bi}:\delta_2=\left(\frac{49000}{20{,}8}\right)^{1/2}=48\left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3}\right)^{1/2}$$

Разность $\delta_1-\delta_2=$ 4 — при 500°K и 6 — при 1000°K, откуда для р плава 1 : 1 по теории регулярных растворов

$$\Delta U_V^0=(\delta_1-\delta_2)^2\,D_1D_2\,(N_1V_1+N_2V_2).$$

Если заменить молярно-объемные доли D молярными долями N (счи $V_1=V_2$), то при 800°K

$$\Delta U_V^0\approx(\delta_1-\delta_2)^2\,VN_1N_2\approx 5^2\cdot 20\cdot(0{,}5)^2\approx 100,$$

т. е. вычисленная величина — одного порядка с эксперименталь Калориметрические величины теплот смешения [14] равны 4—8 кал / м т. е. практически равны нулю и существенно отличаются от вычис ных нами.

Переходя к рассмотрению энтропии смешения (см. табл. 5) (парци ные и полная избыточные энтропии смешения), мы видим, что имеется не чительная избыточная энтропия смешения, достигающая 0,35 кал/град. м Однако, как известно, «регулярные» по Гильдебранду растворы им идеальную энтропию смешения лишь при условии постоянства объ которое в расплаве Cd — Bi не выполняется.

На основании опытных данных [15] по плотностям расплавов Cd- можно рассчитать атомные объемы расплавов различного состава и различных температурах. В табл. 6 даны графические интерполиро ные нами к определенным значениям температур опытные велич плотности [15] для расплавов различного весового состава.

Средний атомный вес (A) расплава, в котором весовой процент вис равен 100 g

$$A=\frac{112{,}41}{1-0{,}4622\,g}.$$

Молярная доля висмута N_{Bi} в этом расплаве

$$N_{\mathrm{Bi}}=\frac{0{,}5378\,g}{1-0{,}4622\,g}.$$

В табл. 7 даны величины $V=A/\rho$ (атомные объемы распл Cd — Bi).

В табл. 8 проведено сравнение при 400°C атомных объемов, вы ленных из данных по плотностям, с аддитивными величинами V^0.

$$V^0=N_1V_1^0+N_2V_2^0,$$

вычисленными также из опытных данных [15].

---

* В исследовании [7] приводится максимальное значение теплоты при 245 кал/моль, удовлетворительно совпадающее с нашим значением.

Таблица 6

Плотности расплавов Cd — Bi по данным Матсуяма, г/см³

t°	Вес. % Bi в расплаве						
	0	15	30	50	70	85	100
50	—	—	—	8,895	9,306	9,643	—
00	8,038	—	—	8,849	9,262	9,572	10,030
50	7,976	8,108	8,319	8,770	9,207	—	9,966
00	7,914	8,038	8,257	—	9,144	—	9,903
50	7,854	7,955	8,182	—	—	—	9,841
00	7,792	7,855	—	—	—	—	9,779
50	7,731	—	—	—	—	—	9,714
00	7,668	—	—	—	—	—	9,654
50	—	—	—	—	—	—	9,612

Таблица 7

Атомные объемы расплава Cd — Bi: A/ρ, ρ — плотность

t°	Вес. % в расплаве Bi						
	0	15	30	50	70	85	100
[illegible]	—	—	—	16,44	17,85	19,20	—
[illegible]	13,98	—	—	16,51	17,94	19,34	20,86
[illegible]	14,07	14,89	15,68	16,66	18,05	—	20,93
[illegible]	14,14	15,03	15,80	—	18,18	—	21,08
[illegible]	14,26	15,18	15,94	—	—	—	21,20
[illegible]	14,35	15,37	—	—	—	—	21,33

Таблица 8

Вес. % Bi	Молярная доля Bi	V_e аддитивн.	V из плотности	ΔV	$\frac{\Delta V}{V_e}$
0	0	14,14	—	0	0
15	0,0867	14,74	15,03	0,29	0,020
30	0,1872	15,48	15,80	0,32	0,021
50	0,3498	16,56	16,79	0,23	0,014
70	0,5567	17,99	18,18	0,19	0,0106
85	0,7530	19,36	—	—0,08	0,004
100	1,0000	21,08	—	0	0

Положительный объемный эффект смешения ΔV связан с приростом мольной энтропии $\Delta S_{изб}$. Скатчард [16] предложил соотношение между величинами ΔV и $\Delta S^0_{изб}$, применимое к раствору, регулярному при $V = 0$. Если выражение в статье [16] упростить, полагая, что коэффициент изотермического сжатия раствора не зависит от температуры, ограничиться первыми членами разложения в ряд логарифмической функции, то получается следующее соотношение:

$$\Delta S^0_{изб} = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \Delta V,$$

где α_0 и β_0 — средние коэффициенты термического расширения и сжа компонентов. Для жидких металлов величины β_0 мало известны. В с тье [17] указывается, что по неопубликованным данным автора для мет лов Sn, Pb, Bi, Cd величины $\alpha_0 = 1{,}0—1{,}5 \cdot 10^{-4}$, $\beta_0 = 3{,}1—4{,}2 \cdot 1$ бар$^{-1}$. Переводя отношение α_0 β_0 от бар к кал/см^3, получаем (1 атм = 1,013 бар)

$$\frac{1{,}25 \cdot 10^{-4}}{3{,}6 \cdot 10^{-6}} \frac{\text{бар}}{\text{град.}} = \frac{35 \cdot 0{,}0242}{1{,}013} \approx 0{,}84 \frac{\text{кал}}{\text{см}^3\text{град.}}.$$

При $\Delta V = 0{,}30$ см^3/моль, получаем

$$\Delta S_{\text{изб}} = \frac{\alpha^0}{\beta_0} \Delta V = 0{,}84 \cdot 0{,}30 = 0{,}25 \frac{\text{кал}}{\text{град. моль}}.$$

Эта величина согласуется с нашей экспериментальной величи $\Delta S_{\text{изб}} \leqslant 0{,}35$.

Вычисляя приближенно по уравнениям Скатчарда избыточный теп вой эффект смешения, связанный с объемным расширением, получ при 400° и $N = 0{,}5$

$$\Delta H_p^0 - \Delta U_V^0 = -\frac{V_0}{2\beta}\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2 + \Delta V \frac{\alpha_0}{\beta_0} T = -21 + 178 \approx 150.$$

Таким образом, суммарный тепловой эффект регулярного раствор объемным расширением оценивается в

$$\left(\Delta H_p^0 - \Delta U_V^0\right) + \Delta U_V^0 = \Delta H_p^0 = 100 + 150 = 250 \text{ кал/г-ат}$$

и превышает экспериментальную величину (150 кал/г-ат) на 100 к Это различие не может быть использовано количественно вследствие точности расчетов.

Таким образом, мы можем характеризовать расплав Cd — Bi как кой, тепловой эффект образования которого имеет небольшое отрицат ное отклонение по сравнению с регулярным раствором. Энтропия расп несколько выше, чем энтропия регулярного раствора.

Что касается свободной энергии расплава и коэффициентов активно компонентов, то величины Q_N и $\Delta S^0_{\text{изб}}$ взаимно компенсируют друг др в значительных интервалах T и N, так что коэффициенты активн компонентов близки к единице. Однако именно вследствие нали компенсации двух слагаемых для коэффициентов активности получа сложная картина с изменением знаков отклонения от идеальных зако В общем энтропийный член преобладает в расплавах, в которых $N_{Cd} < 0$

В книге Ламсдена [18] рассмотрено термодинамическое повед расплавов Cd — Bi на основании точных данных Хейкока и Невиля (1 для температур выделения кадмия и показано, что при $N_{Cd} > 0{,}965$ ак ности кадмия следуют уравнению регулярных растворов. Эта обл концентраций с положительными отклонениями, как видно из на данных, не типична для системы в целом, в которой преобладают отр тельные отклонения.

Наличие сложного хода кривых в интервале концентраций ка от 0,80 до 0,30 заставляет предполагать здесь наличие сложных хим ских взаимодействий между компонентами. Фазовая диаграмма бина системы Cd — Bi не дает указаний на существование твердых интерм лических соединений в этой системе. Тем не менее мы вправе утверж что в расплаве имеет место химическое взаимодействие компонентов с о зованием нескольких неустойчивых соединений, находящихся в состо

иссоциации. Для атомного расплава, находящегося при высокой темпе-атуре, следует предполагать, что химизм выражается в преобладании расплавах известного состава упорядоченного расположения ближай-ших различных атомов с ближним порядком иного характера, чем для истых компонентов. Возможно, что относительное преобладание таких труктур растет с ростом температур, что формально можно связать с эндо-ермическим характером получающихся интерметаллических «соединений». Естественно, что абсолютная роль всех форм ближнего порядка падает ростом термического движения атомов в расплаве.

Таким образом, подробное изучение термодинамических свойств рас-лава Cd — Bi, характеризующегося небольшими отклонениями от иде-льного состояния, показывает сложность взаимодействия между компо-ентами, наличие далеко идущей компенсации отклонений различных наков и только кажущейся близости системы к идеальной. Отклонения, аспространяющиеся на большие интервалы концентраций, могут быть оличественно учтены и в некоторой мере объяснены при помощи той или ной общей теории растворов (например, теории Ламсдена [18], гл. 17 и 18). днако применение формул Ламсдена не может охватить столь сложного ода кривых, выделение же местных отклонений с целью упрощения кри-ых и обработки упрощенных кривых по уравнениям той или иной общей еории расплавов связано со значительным произволом в определении отклонений»; мы отказались пока от такой обработки наших данных. чевидно, эти местные отклонения связаны со специфическими химиче-кими взаимодействиями и указывают на наличие таких взаимодействий расплавах изученной системы, несмотря на то что кристаллические единения между компонентами для данного случая неизвестны.

ВЫВОДЫ

1. Измерены э.д.с. жидких металлических сплавов Cd — Bi в области нцентраций 10—90% ат. кадмия в температурном интервале 400—650°.

2. Рассчитаны коэффициенты активности кадмия и висмута в указан-м температурном интервале.

3. Изотермы $\lg k - N$ характеризуются небольшими отклонениями идеального поведения системы, переменой знака этих отклонений и обычным возрастанием отрицательного отклонения с ростом темпера-ры.

4. Рассчитаны теплоты образования расплавов из жидких компонентов избыточные энтропии смешения при температурах 400, 475 и 575°.

5. Установлено, что тепловой эффект образования расплава Cd — Bi ссет небольшое отрицательное отклонение по сравнению с регулярным створом. Энтропия расплава несколько выше, чем энтропия регулярного створа.

6. Влияние Q_N и ΔS^0 взаимно компенсируют друг друга в значительных тервалах T и N, так что коэффициенты активности компонентов близки единице. Однако именно вследствие наличия компенсации двух слагае-ых для коэффициентов активности получается сложная картина с из-нением знаков отклонения от идеальных законов, от которых расплав вольно далек. В общем энтропийный член преобладает в расплавах, в ко-рых $N_{Cd}<0{,}75$.

7. Указание относительно того, что система Cd — Bi подчиняется урав-ниям регулярных растворов в области концентрации $N_{Cd}>0{,}965$ (Ламс-н [18]), не характерно для всей системы в целом.

8. Сложность хода кривых заставляет предполагать здесь влияние как щих закономерностей межатомных взаимодействий, так и специфических, видимому, химических взаимодействий, резко проявляющихся в узких тервалах концентраций.

Применение какой-либо общей теории расплавов к обработке получе ных результатов повело бы к упрощению кривых и игнорированию мес ных отклонений, которое было бы в значительной степени произвольны а потому мы пока отказались от такой обработки наших данных.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
25.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, В. А. Морозова и Я. И. Герас мов, Журн. физ. химии, **25**, 305, 357, 1951.
2. Graube, Ratsch. Zs. Electrochem., **45**, 835, 1939.
3. N. W. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., **45**, 2875, 1923.
4. J. H. Hildebrand, J. N. Sharma, Journ. Amer. Chem. Soc., **51**, 46 1929.
5. A. Ölander, Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 3577, 1931; **54**, 3819, 1932, Zs. phy Chem. (A), **163**, 107, 1933; **164**, 428, 1933, **168**, 274, 1934; **169**, 260, 1934; **171**, 42 1935; **173**, 284, 1935.
6. O. J. Kleppa, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 32, 75, 1949; **72**, 3346, 1950; 7 385, 1951.
7. J. Elliot a. J. Chipmann, Trans. Farad. Soc., **47**, 138, 1951.
8. О. А. Есин и И. Т. Срывалин, Журн. физ. химии, **25**, 1503, 1951; 2 371, 1952.
9. А. Ф. Капустинский и И. А. Маколкин, Acta phys. chim. URS **10**, 245, 1939.
10. В. А. Рабинович, Успехи химии, **21**, 265, 1952.
11. М. Ф. Лантратов, Диссертация, Ленинградск. технологич. институт к Ленсовета, 1949.
12. J. Ianko, Drake, Howorka, Trans. Amer. Electroch. Soc., **89**, 357, 194
13. J. Hildebrand, K. Scott, Solubility of non-electrolytes, 3rd Ed., 195
14. M. Kawakami, Zs. anorg. Chem., **167**, 345, 1927 цитировано по F. Weike u. O. Kubaschewski. Termochemie der Legierungen, 1943, стр. 16
15. Matsuyama, Sci. Rep. Tôhoku, **18**, 36, 1929.
16. G. Scatchard, Trans. Farad. Soc., **33**, 160, 1937.
17. O. J. Kleppa, Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 3346, 1950.
18. J. Lumsden, Thermodynamics of Alloys, Institute of Metals, 1952, стр. 18 235.

ЯВЛЕНИЕ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТИ В БИНАРНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

В. А. Кожеуров

Ряд бинарных силикатных систем при больших содержаниях кремнезема характеризуется наличием ограниченной растворимости в жидком состоянии. Таковы, например, системы FeO —, MnO —, CaO— и MgO — SiO_2. В табл. 1 приведены составы сосуществующих фаз (в молярных долях) для этих систем. Для всех систем данные относятся к температуре, при которой оба жидких расплава находятся в равновесии с твердым кристобалитом. Составы сосуществующих фаз при более высокой температуре достаточно надежно не установлены, и соответствующие линии на диаграммах плавкости наносятся ориентировочно. Поэтому эти данные, относящиеся к более высокой температуре, не могут быть использованы для проверки выведенных в настоящей работе соотношений.

Таблица 1

Система	T, °K	Ионные доли			
		Фаза I		Фаза II	
		Me x_1^I	Si x_2^I	Me x_1^{II}	Si x_2^{II}
FeO—SiO_2 [1]	1962	0,36	0,64	0,025	0,975
MnO—SiO_2 [2]	1923	0,44	0,56	0,017	0,983
CaO—SiO_2 [1]	1971	0,29	0,71	0,007	0,993
MgO—SiO_2 [1]	1968	0,40	0,60	0,012	0,988

Полученное ранее выражение для свободной энергии ионных растворов с общим ионом оказалось хорошо применимым к расчету важнейших металлургических равновесий с участием основных шлаков [3, 4]. Однако к кислым силикатным системам это выражение неприменимо. В частности, оно не позволяет объяснить наличие ограниченной растворимости в кислых силикатных расплавах: гомогенная фаза, свободная энергия которой выражается этим уравнением, устойчива при любом составе.

Особенностью кислых силикатных систем, как показывает рентгенографическое изучение кристаллических и стеклообразных силикатов, является полимеризация кремнекислородных тетраэдров, обусловленная недостатком ионов кислорода для насыщения четырех валентностей кремния. В настоящей работе сделана попытка учесть влияние полимеризации на свободную энергию и другие термодинамические свойства силикатного расплава. Правильность полученных выражений контролировалась путем вычисления составов сосуществующих жидких фаз и сопоставления результатов расчетов с результатами опыта, представленными в табл. 1.

Свободная энергия силикатного расплава с большим содержанием кремнезема

При вычислении термодинамических свойств силикатных систем [3] мы рассматривали их как системы, построенные из простейших ионов, таких как ионы Fe, Ca, Si, O. Заряд иона мы при этом не указывали, так как он зависит от характера связей в системе. Число возможных расположений ионов отождествлялось с числом перестановок катионов, так как анион в этих системах общий (ионы кислорода).

Полимеризация состоит в том, что ионы кремния, принадлежащие соседним тетраэдрам, оказываются связанными друг с другом через общий ион кислорода. Это должно отразиться как на энергии системы, так и на числе конфигураций, а следовательно, на энтропии системы.

Точный статистический учет этих факторов представляет собой задачу, повидимому, очень трудную. Однако легко получить простое полуэмпирическое выражение для свободной энергии кислого силикатного расплава, руководствуясь следующими соображениями.

Для энергии основных силикатных расплавов типа $MeO - SiO_2$ справедливо уравнение

$$E = x_1E_1 + x_2E_2 + x_1x_2Q_{12}, \tag{1}$$

где $Q_{12} = N(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})$ есть энергия смешения, а x_1 и x_2 ионные доли Me и Si [3, 4].

Каждая из величин ε_{ij} представляет собой энергию взаимодействия катиона сорта i с ближайшими анионами (ионами кислорода), когда следующий катионный слой состоит из катионов сорта j. Можно считать, что энергия смешения представляет собой алгебраическую сумму двух разностей $N(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11})$ и $N(\varepsilon_{21} - \varepsilon_{22})$, каждая из которых характеризует энергию, необходимую для замены в ближайшем катионном окружении катионов 1 или 2, соответственно, «своих» ионов «чужими». При этом в системах с отличной от нуля энергией смешения эти величины, по всей вероятности, имеют разные знаки, а знак энергии смешения совпадает со знаком большей по абсолютной величине разности. В некоторых случаях эти разности могут взаимно компенсироваться. Например, в системе $FeO - SiO_2$ такая компенсация, повидимому, имеет место, так как энергия смешения в этой системе практически равна нулю. Напротив, система $CaO - SiO_2$ характеризуется значительной отрицательной энергией смешения ($Q_{12} = -27000$ кал). Таким образом, теплота образования силикатного расплава ($x_1x_2Q_{12}$), в конечном счете обусловлена энергетическими эффектами, сопровождающими замену связей Si — O — Si и Me — O — Me связями Si — O — Me.

Явление полимеризации в кислых расплавах сводится к тому, что в таком расплаве имеется некоторое избыточное число связей Si — O — Si над тем числом, которое соответствует чисто статистическому (случайному) распределению катионов. Те связи Si — O — Si, которые соответствуют случайному распределению катионов, уже учтены уравнением (1). Следовательно, остается учесть энергетический эффект связей Si — O — Si, обусловленных полимеризацией и возникающих «принудительно» ввиду недостатка ионов кислорода.

Общее число ионов кислорода в одном моле расплава равно $x_1 + 2x_2$. Число валентностей кремния равно $4x_2$. Поэтому число ионов кислорода, связанных с двумя ионами кремния, равно $4x_2 - (x_1 + 2x_2) = 2x_2 - x_1 = 3x_2 - 1$. Появление Me (Fe, Ca и др.) около иона кислорода, связанного с двумя ионами кремния, должно сопровождаться меньшим уменьшением энергии системы, чем появление его около иона кислорода, связанного с одним ионом кремния. Поэтому если уравнение (1) сохранить и для кислых расплавов, то к правой его части необходимо прибавить положитель

ное слагаемое, пропорциональное вероятности появления двухвалентного катиона около иона кислорода, связанного с двумя ионами кремния. Последняя должна быть пропорциональной произведению $x_1(3x_2 - 1)$. Последующие расчеты составов сосуществующих фаз показали, однако, что можно получить значительно лучшее согласие с опытом, если поправочный член в выражении для энергии принять пропорциональным произведению $x_1 (3x_2 - 1)^2$. Поэтому энергию силикатного расплава в той области составов, в которой имеет место полимеризация, т. е. при $x_2 \geqslant {}^1/_3$, мы будет определять уравнением

$$E = x_1E_1 + x_2E_2 + x_1x_2Q_{12} + qx_1(3x_2 - 1)^2. \tag{2}$$

Была сделана попытка учесть влияние полимеризации на энтропию смешения. Для этого мы попытались воспользоваться результатами, полученными в термодинамике линейных органических полимеров [5, 6]. В той области составов, в которой полимеризация кремнекислородных тетраэдров носит линейный характер, т. е. при ${}^1/_3 < x_2 < {}^1/_2$, энтропия смешения может быть выражена уравнением

$$\Delta S = -R\left(n_1 \ln x_1 + \frac{n_2}{\nu} \ln x_2\right), \tag{3}$$

где ν — степень полимеризации, т. е. среднее число ионов кремния в цепочке связанных друг с другом тетраэдров. При линейной полимеризации число полимеризованных комплексов будет

$$\frac{2n_2 - n_1}{\nu - 1}.$$

Умножая это число на ν, получим полное число ионов кремния в расплаве, т. е.

$$\frac{2n_2 - n_1}{\nu - 1}\nu = n_2.$$

Отсюда

$$\nu = \frac{n_2}{n_1 - n_2} = \frac{x_2}{x_1 - x_2}, \tag{4}$$

Зная ν, можно по уравнению (3) найти энтропию смешения. При расчете на 1 моль расплава она будет равна

$$\Delta S = -R[x_1 \ln x_1 + (x_1 - x_2) \ln x_2]. \tag{5}$$

Формула (5) должна быть применимой только к той области составов, в которой полимеризация носит линейный характер (${}^1/_3 < x_2 < {}^1/_2$). Однако применение этой формулы приводит к выражению для свободной энергии кислых силикатных расплавов, из которого не получается правильного значения состава одной из сосуществующих жидких фаз, а именно, фазы с малым содержанием кремнезема.

Принимая во внимание, что наш способ учета влияния полимеризации на энергию системы является грубо упрощенным, мы сочли возможным сочетать уравнение (2) для энергии расплава с прежним выражением для энтропии:

$$S = x_1S_1 + x_2S_2 - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \tag{6}$$

полученным в предположении, что энтропия смешения определяется числом перестановок простейших катионов. При этом для свободной энергии получим при $x_2 \geqslant {}^1/_3$

$$F = x_1F_1 + x_2F_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + \\ + x_1x_2Q_{12} + qx_1(3x_2 - 1)^2. \tag{7}$$

Уравнение (7) следует считать эмпирическим или, в лучшем случае, полуэмпирическим, а вышеприведенный «вывод» рассматривать лишь как изложение тех физических соображений, которые помогли найти это уравнение.

Из уравнения (7) получим

$$\frac{\Delta F}{2{,}3RT} = x_1 \lg x_1 + x_2 \lg x_2 + \frac{Q_{12}}{2{,}3RT} x_1 x_2 + \frac{q}{2{,}3RT} x_1 (3x_2 - 1)^2. \qquad (8)$$

На рис. 1 приведены значения $\Delta F / 2{,}3RT$ при $Q_{12} = 0$ и различных значениях q. Составы сосуществующих фаз соответствуют, как известно, абсциссам точек касания кривой свободной энергии гомогенной системы с прямой, изображающей свободную энергию двухфазной системы.

Из рис. 1 видно, что с изменением численного значения параметра q изменяются составы обеих сосуществующих фаз. Для более точного вычисления составов сосуществующих фаз мы избрали следующий метод.

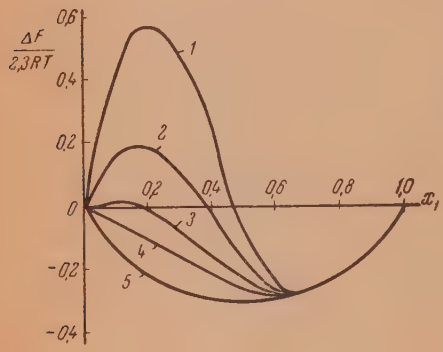


Рис. 1. 1 — $\frac{q}{2{,}3RT} = 2$; 2 — $\frac{q}{2{,}3RT} = 1$; 3 — $\frac{q}{2{,}3RT} = 1/2$; 4 — $\frac{q}{2{,}3RT} = 1/4$; 5 — $\frac{q}{2{,}3RT} = 0$

При помощи (7) вычислялась сначала $F' = (n_1 + n_2) E$ — свободная энергия данного количества расплава; затем дифференцированием по n_1 и n_2 находились химические потенциалы компонентов:

$$\mu_1 = \frac{\partial F'}{\partial n_1} = F_1 + RT \ln x_1 + Q_{12} (1 - x_1)^2 + q (2 - 3x_1)(2 - 9x_1 + 6x_1^2) \qquad (9)$$

и

$$\mu_2 = \frac{\partial F'}{\partial n_2} = F_2 + RT \ln x_2 + Q_{12} x_1^2 + 6qx_1^2 (2 - 3x_1). \qquad (10)$$

По уравнениям (9) и (10) вычислялись для некоторого выбранного значения q величины $\frac{\mu_i - F_i}{2{,}3RT}$ в зависимости от состава при разных температурах. Из графиков, изображающих зависимость этих величин от состава, определялись составы фаз (I и II), для которых одновременно $\mu_1^{I} = \mu_1^{II}$ и $\mu_2^{I} = \mu_2^{II}$.

Область ограниченной растворимости в системах, для которых энергия смешения равна нулю

К этим системам принадлежит система $FeO - SiO_2$ и, в первом приближении, система $MnO - SiO_2$ [3]. Составы сосуществующих фаз, найденные, как описано выше, для разных температур и при различных значениях параметра q, представлены на рис. 2. На том же рисунке отмечены опытные значения составов сосуществующих фаз из табл. 1.

Критическая температура растворимости для каждого значения параметра q может быть найдена следующим образом. Границы области нестабильности определяются условиями

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} = 0. \qquad (11)$$

Из (9) или (10) находим

$$-\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}=\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}=-\frac{RT}{1-x_1}+2Q_{12}x_1+6qx_1(4-9x_1). \qquad (12)$$

Учитывая, что $Q_{12}=0$, получим

$$-\frac{1}{1-x_1}+\frac{6q}{RT}x_1(4-9x_1)=0. \qquad (13)$$

Уравнение (13) является уравнением третьей степени относительно x_1. Два из трех его действительных корней определяют границы стабильности гомогенной фазы. Критическая температура растворимости соответствует значению параметра $\alpha=\frac{6q}{RT}$, при котором эти два корня совпадают. Простые алгебраические вычисления показывают, что это будет иметь место, когда

$$\alpha_{кр}=\frac{6q}{RT_{кр}}=2{,}84. \qquad (14)$$

Как видно из рис. 2, для системы FeO — SiO ни одна из расчетных кривых, ограничивающая область расслаивания, не дает правильных значений составов обеих сосуществующих фаз. Считая более надежными опытные данные для фазы с меньшим содержанием кремнезема, мы принимаем для этой системы $q=2300$ кал.

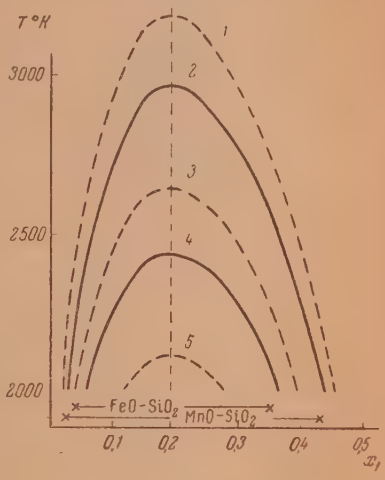


Рис. 2. 1 — $q=3000$; 2 — $q=2800$; 3 — $q=2500$; 4 — $q=2300$; 5 — $q=2000$ кал

Для системы MnO — SiO_2 мы приняли $q=2800$ кал.

Как видно из рис. 2, это значение обеспечивает хорошее совпадение вычисленных и найденных из опыта составов сосуществующих фаз.

Критические температуры растворимости для этих систем должны быть равны 2430 и 2970° K. Состав, соответствующий критической точке, $x_{1кр}=0{,}192$, в этих системах не зависит от q.

Область ограниченной растворимости в системах, для которых энергия смешения Q_{12} отрицательна

Для систем CaO — SiO_2 и MgO — SiO_2, $Q_{12}=-27000$ кал [3]. Составы сосуществующих фаз для этих систем при разных температурах и различных значениях параметра q представлены на рис. 3. Для системы CaO—SiO_2 наилучшей оказывается кривая, соответствующая $q=6300$ кал, а для системы MgO — SiO_2 — кривая, соответствующая $q=8300$ кал.

При определении критической температуры растворимости в этом случае следует исходить из уравнения (12). Критическое значение параметра $\alpha=Q_{12}/RT$ будет различным при разных значениях Q_{12} и q. Когда $Q_{12}=-27000$ кал, а $q=6300$ кал (система CaO — SiO_2), $\alpha_{кр}=-4{,}51$, а при $q=8300$ кал (система MgO — SiO_2) $\alpha_{кр}=-2{,}7$. Следовательно, для первой системы $T_{кр}=2990°$ K, а для второй $T_{кр}=5000°$ K. Состав в критической точке здесь также зависит от значения q: для первой системы $x_{1кр}=0{,}131$, а для второй $x_{1кр}=0{,}147$.

Ранее было показано, что при расчете некоторых металлургических равновесий с участием марганца для системы $MnO - SiO_2$ приходится принимать $Q_{12} = -10000$ кал. Если, однако, принять это значение для энергии смешения, то найденное в предыдущем параграфе $q = 2800$ кал не даст правильных значений составов сосуществующих фаз. Поэтому для практического применения к расчету тех равновесий, в которых участвуют непосредственно Mn и MnO, мы подобрали новое значение q, приняв для системы $MnO - SiO_2$ $Q_{12} =$

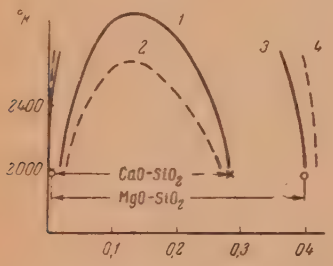


Рис. 3. *1* — $q = 6300$; *2* — $q = 6000$; *3* — $q = 8300$; *4* — $q = 9000$ кал

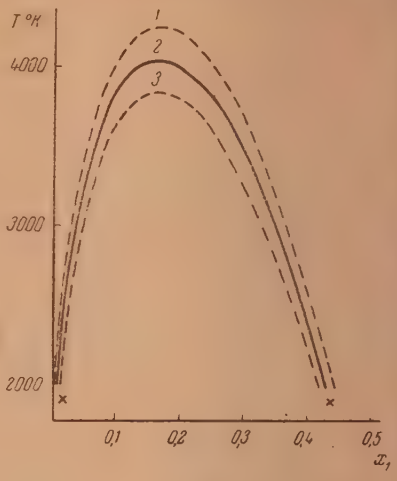


Рис. 4. *1* — $q = 5400$; *2* — $q = 5200$; *3* — $q = 5000$ кал

$= -10\,000$ кал. Для этого случая оказалось $q = 5200$ кал. На рис. 4 представлены границы области расслаивания при $Q_{12} = -10\,000$ кал и различных значений q. Значению $q = 5200$ кал отвечает $x_{1кр} = 0{,}166$, $T_{кр} = 4053°$ K.

Выводы

1. Получено полуэмпирическое уравнение для свободной энергии кислого силикатного расплава. Это уравнение получается из найденного ранее уравнения для свободной энергии основных силикатных расплавов введением поправочного слагаемого $qx_1(3x_2 - 1)^2$, учитывающего повышение энергии расплава вследствие полимеризации кремнекислородных тетраэдров, которая происходит в кислых системах из-за недостатка ионов кислорода. При $x_2 = {}^1/_3$ поправочный член делается равным нулю и при $x_2 < {}^1/_3$ учитываться не должен.

2. При помощи найденного выражения для свободной энергии кислого силикатного расплава рассчитаны границы области расслаивания в системах $FeO - SiO_2$, $MnO - SiO_2$, $CaO - SiO_2$ и $MgO - SiO_2$. Для того чтобы вычисленные составы сосуществующих фаз находились в приблизительном соответствии с данными опыта, относящимися к температуре равновесия расплавов с твердым кристобалитом, необходимо для перечисленных систем принять следующие значения параметра q : 2300, 2800 (или 5200), 6300 и 8300 кал.

Сибирский металлургический институт
Сталинск

Поступила
28.VII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Классические работы по физико-химии силикатов, ОНТИ, Л., 1937, стр. 185.
2. Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов, В. В. Лапин, Физико-химические системы силикатной технологии, Промстройиздат, М., 1949, стр. 106.
3. В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, **23**, 484, 1949.
4. В. А. Кожеуров, Журн. прикл. химии, **23**, 233, 1950.
5. P. L. Flory, Journ. Chem. Phys., **10**, 51, 1942.
6. E. A. Guggenheim a. M. L. McGlashan, Proc. Roy. Soc. A., **203**, 435, 1950.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ НА ВЗАИМНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

В. К. Семенченко и Т. И. Шашкина

Настоящая работа является продолжением и расширением опубликованной ранее работы по определению влияния примесей на изменение температуры растворения расплавленных солей [1].

Поставленная нами задача заключалась в изучении влияния примесей на взаимную растворимость системы TlBr — KNO_3 в зависимости от обобщенного момента их ионов $m = \frac{ez}{r}$ (e — элементарный электрический заряд, z — валентность иона, r — его рентгенографический радиус), введенного и использованного в более ранних работах одного из авторов [2—4].

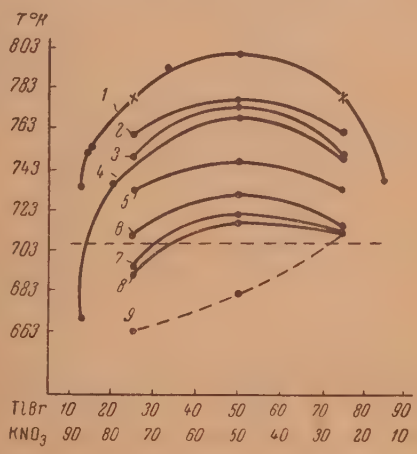


Рис. 1. Изменение температуры растворения системы TlBr — KNO_3 от примесей: *1* — TlBr — KNO_3 без примеси, x — CsCl, *2* — RbCl, *3* — KCl, *4* — LiCl, *5* — $BaCl_2$, *6* — $SrCl_2$, *7* — $CaCl_2$, *8* — $MgCl_2$, *9* — $BeCl_2$ в количестве 1% мол. (по оси абсцисс отложены молярные проценты компонентов системы, по оси ординат — абсолютная температура)

В цитированной работе было выяснено влияние примесей хлористых солей щелочных и щелочно-земельных элементов и галоидов калия в количестве 1% мол. на изменение температуры растворения системы TlBr — KNO_3, ограниченно растворимой в расплавленном состоянии (рис. 1), ранее изученной А. П. Ростковским [5].

В той же работе было также показано, что изменение (во всех случаях, кроме Li, понижение) критической температуры растворения для всех изученных нами примесей растет с увеличением обобщенного момента их ионов.

Кривые равновесия при температурах, далеких от точки плавления обоих компонентов, смещаются примесями, почти не изменяя своей формы (Rb, K, Li, Ba). Низость точки плавления TlBr ограничивает действие примесей (Ca, Sr, Mg) в области с бо́льшим содержанием TlBr, задерживая дальнейшее понижение температуры растворения от этих примесей около постоянного уровня.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе определялось изменение температуры (взаимного) растворения расплавленных солей с изменением концентрации примесей. Для этой цели были поставлены опыты с той же ограниченно растворимой системой TlBr + KNO_3 с примесями солей: NaCl, Na_2SO_4, LiCl, AgCl и K_2SO_4, в количествах от 0,05 до 10%, при различных составах системы

TlBr + KNO_3. Количество примесей выражено в молярных весовых процентах.

Как и в предыдущей работе, для определения температуры растворения мы применяли метод электропроводности, используя резкое изменение электрического сопротивления при переходе двух фаз в одну, или же обратно, при ликвации смеси солей. Точность определения температуры оставалась равной ±2°.

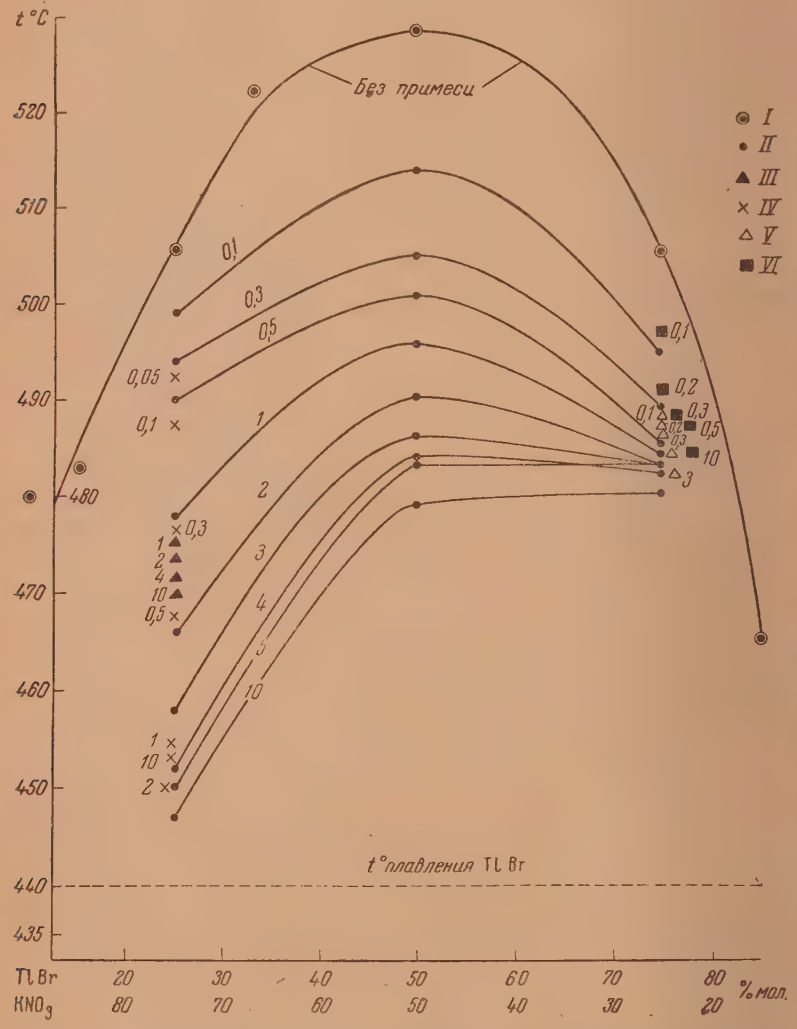


Рис. 2. Зависимость изменения температуры растворения системы TlBr—KNO_3 от концентрации примесей: NaCl, $BeSO_4$, LiCl, AgCl, Na_2SO_4 в количествах от 0,05 до 10% мол. (по оси абсцисс отложены молярные проценты компоненты основной системы, по оси ординат — температура растворения в градусах Цельсия). Обозначения: *I* — без примеси; с примесями: *II* — NaCl (ряд понижающихся кривых), отдельные значения: *III*—LiCl; *IV*—$BeSO_4$; *V*—AgCl, *VI*—Na_2SO_4

Полученные данные изменения температуры растворения TlBr + + KNO_3 от примесей NaCl в количестве от 0,1 до 10% для трех составов системы TlBr : KNO_3 (25 : 75; 50 : 50; 75 : 25) приведены в табл. 1 и на рис. 2 (состав системы — температура растворения) в виде ряда последо

Таблица 1

Количественная зависимость понижения температуры растворения системы $TlBr - KNO_3$ от примесей NaCl, LiCl, $BeSO_4$, AgCl, Na_2SO_4 и $AlCl_3$

Примесь	% мол.	Температура растворения TlBr:KNO_3 25:75 °C	Δt	Молярное понижение температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$	Температура растворения TlBr:KNO_3 50:50 °C	Δt	Молярное понижение температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$	Температура растворения TlBr:KNO_3 75:25 °C	Δt	Молярное понижение температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$
Без примеси		506	—	—	528	—	—	505	—	—
aCl	0,1	498	8	80	514	14	140	494	11	110
	0,3	494	12	40	504	24	80	489	16	53
	0,5	490	16	32	501	27	54	485	20	40
	1,0	478	28	28	496	32	32	484	21	21
	2,0	466	40	20	490	38	19	483	22	11
	3,0	458	48	16	486	42	14	483	22	7
	4,0	452	54	13,5	484	44	11	482	23	6
	5,0	450	56	11	483	45	9	483	22	4,5
	6,0	449	57	9,5	—	—	—	—	—	—
	7,0	—	—	—	—	—	—	481	24	3,4
	8,0	—	—	—	480	48	6	—	—	—
	10,0	447	59	5,9	479	49	4,9	480	25	2,5
iCl	1,0	475	31	31	—	—	—	—	—	—
	2,0	472	34	17	—	—	—	—	—	—
	4,0	470	36	9	—	—	—	—	—	—
	10,0	469	37	3,7	—	—	—	—	—	—
eSO_4	0,05	492	14	280	—	—	—	—	—	—
	0,1	488	18	180	—	—	—	—	—	—
	0,3	476	30	100	—	—	—	—	—	—
	0,5	467	39	78	—	—	—	—	—	—
	1,0	453	53	53	—	—	—	—	—	—
	2,0	450	56	28	—	—	—	—	—	—
	3,0	452	54	18		—	—	—	—	—
	10,0	452	54	5,4		—	—	—	—	—
gCl	0,1	—	—	—	—	—	—	488	17	170
	0,2	—	—	—	—	—	—	487	18	90
	0,3	—	—	—	—	—	—	486	19	63
	0,5	—	—	—	—	—	—	484	21	42
	1,0	—	—	—	—	—	—	484	21	21
	2,0	—	—	—	—	—	—	486	19	9,5
	3,0	—	—	—	—	—	—	482	23	7,6
a_2SO_4	0,1	—	—	—	—	—	—	497	8	80
	0,2	—	—	—	—	—	—	491	14	70
	0,3	—	—	—	—	—	—	488	17	57
	0,5	—	—	—	—	—	—	486	19	38
	1,0	—	—	—	—	—	—	484	21	21
	3,0	—	—	—	—	—	—	484	21	7
	5,0	—	—	—	—	—	—	483	22	4,4
	10,0	—	—	—	—	—	—	484	21	2,1
Cl_3	1,0	472	34	34	—	—	—	—	—	—

вательно понижающихся кривых. Там же (в табл. 1 и на рис. 2) приведен отдельные значения температуры растворения, полученные от примесе $BeSO_4$ от 0,05—10%, LiCl от 1—10% и $AlCl_3$ 1% при TlBr : KNO_3=25 : 7 и от примесей: Na_2SO_4 от 0,1—10% и AgCl от 0,1—3% при TlBr : KNO_3 = 75 : 25. Во всех случаях имело место понижение температуры раст рения.

В дальнейшем будет более подробно рассмотрено влияние отдельн примесей как на изменение температуры растворения (в градусах Цельсия так и влияние примесей на молярное понижение температуры раствор ния $\frac{\Delta t}{c}$, т. е. изменение температуры растворения, отнесенное к едини

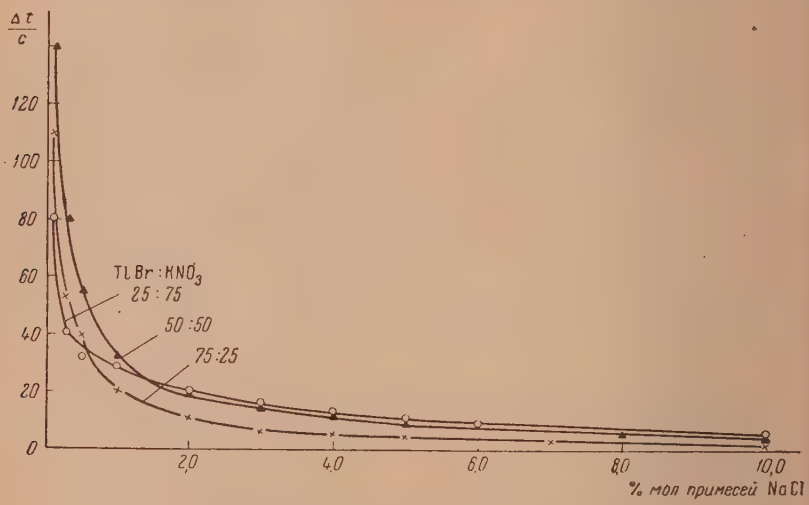


Рис. 3. Изменение молярного понижения температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$ системы TlBr : KNO_3 (25 : 75; 50 : 50; 75 : 25) с увеличением концентрации примеси NaCl от 0,1 до 10% мол. (по оси абсцисс отложены молярные проценты примеси NaCl, по оси ординат — величины молярного понижения температуры растворения системы $\frac{\Delta t}{c}$). Обозначения: ○ — TlBr : KNO_3 = 25 : 75; ▲ — TlBr : KNO_3—50 : 50; × — TlBr : KNO_3=75 : 25

концентрации примеси при соответствующих составах основной систем TlBr + KNO_3.

На рис. 3 (по оси абсцисс отложены проценты примеси NaCl, а по о ординат $\frac{\Delta t}{c}$, величины молярного понижения температуры растворени сопоставляются кривые для трех различных составов системы TlBr + KNO_3 (25 : 75; 50 : 50; 75 : 25) с примесью NaCl от 0,1—10%. Как вид из рис. 3, полученные кривые зависимости молярного понижения темп ратуры растворения от концентрации примеси NaCl мало отличаются др от друга. Во всех случаях малые количества примеси (от 0,1—0,5% оказывают большее действие на молярное понижение температуры раств рения. Так, например, при добавках NaCl в количестве 0,1% молярное п нижение температуры растворения имеет величину 80, 140 и 110 град/ мол при TlBr : KNO_3 = 25 : 75; 50 : 50; 75 : 25.

При добавках примесей от 0,5—2% влияние примесей на температур растворения резко снижается. При увеличении концентрации примес выше 3—4% кривая идет почти параллельно оси абсцисс — величин молярного понижения температуры растворения приобретает практичес постоянное значение около 10 град/моль (15—5 град/моль при TlBr

KNO_3 = 25 : 75; 50 : 50), продолжая оставаться несколько меньшей для остава более богатого содержанием TlBr около 5 град/моль (7,5—2 при TlBr : KNO_3 = 75 : 25). Изменение направления происходит настолько ыстро, что в первом приближении кривая может быть изображена, как ересечение двух прямых.

На рис. 4 приведены две группы кривых изменения температуры раство-ения от концентрации примесей для двух составов основной системы TlBr+KNO_3 : 1-я группа кривых (TlBr : KNO_3 = 25 : 75) с примесями NaCl, $BeSO_4$ и LiCl и 2-я группа (TlBr : KNO_3 = 75 : 25) с примесями

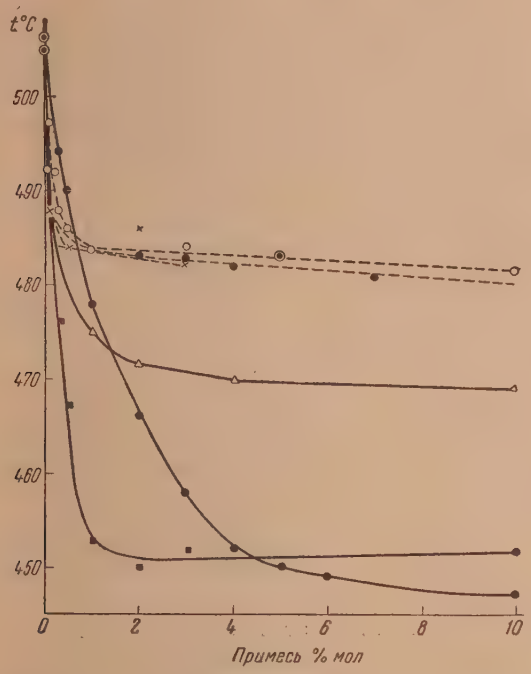


Рис. 4. Зависимость изменения температуры растворения системы TlBr : KNO_3 (25 : 75; 75 : 25) от концентрации примесей: NaCl, LiCl, $BeSO_4$, Na_2SO_4, AgCl в количествах от 0,05 до 10% мол. 1-я группа кривых (сплошная линия) TlBr : KNO_3 = 25 : 75. Обозначения примесей: ● — NaCl, △ — LiCl, ■ — $BeSO_4$. 2-я группа кривых (пунктирная линия) TlBr : KNO_3 = 75 : 25. Обозначения примесей: ● — NaCl; ○ — Na_2SO_4; × — AgCl; ⊙ — данные без примесей (по оси абсцисс отложены молярные проценты примесей, по оси ординат температура растворения системы в градусах Цельсия)

NaCl, Na_2SO_4 и AgCl (по оси абсцисс отложены проценты примеси, по оси ординат — температура растворения системы). Из сравнения 1-й и 2-й рупп кривых видно резкое различие между взаимным расположением ривых в пределах каждой из групп.

В 1-й группе (TlBr : KNO_3 = 25 : 75) действия примесей сохраняют ндивидуальные особенности, в то время как во 2-й группе (TlBr : KNO_3 = = 75 : 25) индивидуальные особенности сглажены и кривые как бы «подтяты» к одному и тому же значению. Наиболее резкое понижение темпе-ратуры растворения наблюдается от добавки $BeSO_4$ в интервале от 0,05 до 1%. При дальнейшем увеличении концентрации $BeSO_4$ температура ратворения получает постоянное значение. Менее резкое понижение пературы растворения сравнительно с кривой, полученной от примеси $BeSO_4$, происходит от добавки LiCl в количестве 1%. Дальнейшее посте-пенное понижение наблюдается при добавке 2%, и затем температура

растворения с увеличением концентрации примеси LiCl также приобрет постоянное значение.

Добавка NaCl в 1-й группе кривых (TlBr : KNO_3 = 25 : 75) действу постепенно на понижение температуры растворения на всем протяжен от 0,1 до 10% с некоторым замедлением по мере увеличения концентрац добавки.

Во 2-й группе кривых (TlBr : KNO_3 = 75 : 25) примеси NaCl, Na_2S и AgCl значительно слабее понижают температуру растворения и при 1 для всех указанных примесей NaCl, Na_2SO_4 и AgCl температура раство ния имеет одно и то же значение.

Кривые, соответствующие добавкам NaCl и Na_2SO_4, почти на всем про жении совпадают. Расхождения при добавке 10% примеси не выходят пределы точности опыта (4°). Несколько большее влияние на понижен температуры растворения имеет добавка AgCl в интервале от 0,1 до 0,5 а в дальнейшем при увеличении концентрации AgCl кривая также совпад с кривыми NaCl и Na_2SO_4. Как уже было указано в начале этого сооб ния, на понижение температуры растворения в области с большим содерж нием TlBr оказывает влияние близость температуры плавления Tl задерживая дальнейшее понижение температуры растворения и сглаж вая индивидуальные особенности примесей. Это обстоятельство не поз ляет выяснить влияние анионов при одном и том же катионе. Т например, кривые с примесями NaCl и Na_2SO_4(TlBr:KNO_3=75:25) (2-я гр па кривых на рис. 4) совпадают, как уже указывалось выше, на всем п тяжении от 0,1 до 10%. В области, далекой от температуры плавле основных компонентов системы (TlBr : KNO_3 = 25 : 75) (1-я группа крив на рис. 4), взаимное расположение кривых при добавке 1% прим соответствует возрастанию величин обобщенных моментов, как это казано в табл. 2. При большей концентрации примесей эта последовате ность нарушается. В области с бо́льшим содержанием TlBr (TlBr : KNO = 75 : 25) мы не рискуем делать какие-либо заключения о роли обобщ ного момента ввиду малого числа данных.

Зависимость молярного понижения температуры растворения систе TlBr : KNO_3 (25 : 75 и 75 : 25) от концентрации примесей (тех же, и на рис. 4) приведена на рис. 5 (по оси абсцисс отложены проценты п месей, а по оси ординат — $\frac{\Delta t}{c}$, величины молярного понижения тем ратуры растворения).

Таблица 2

Величины обобщенных моментов и понижение температуры растворения системы TlBr—KNO_3

	Радиус иона r	$m = \frac{ez}{r} \cdot 10^8$	Δt TlBr : KNO_3 = 25 : 75	Δt TlBr : KNO_3 = 75 : 25
Ag^+	1,13	4,22	—	21
Na^+	0,98	4,86	28	21
Li^+	0,78	6,11	31	—
Al^{+++}	0,57	25,1	34	—
Be^{++}	0,34	28,0	53	—

На рис. 5 наблюдается та же закономерность, что и на рис. 3. Здесь т же при малых концентрациях примеси оказывают большее и притом разл ное действие на молярное понижение температуры растворения. Наибо шее влияние на понижение температуры растворения системы в обла с малым содержанием TlBr (TlBr : KNO_3 = 25 : 75) оказывает BeS

примесь которого в количестве 0,05% дает величину молярного понижения 30 град/моль, в количестве 0,1% — 180 град/моль, в то время как примесь 0,1% NaCl при том же составе основной системы дает величину, равную 80 град./моль. В области с бо́льшим содержанием TlBr (TlBr : KNO = = 75 : 25), как уже указывалось выше, наибольшее влияние оказывает примесь AgCl. Примесь в количестве 0,1% AgCl дает величину молярного понижения температуры растворения равную, 175 град/моль, 0,1% NaCl — 110 град/моль, а 0,1% Na_2SO_4 — 80 град/моль. Влияние примесей от 0,5 до 2—3% резко уменьшается. При увеличении концен-

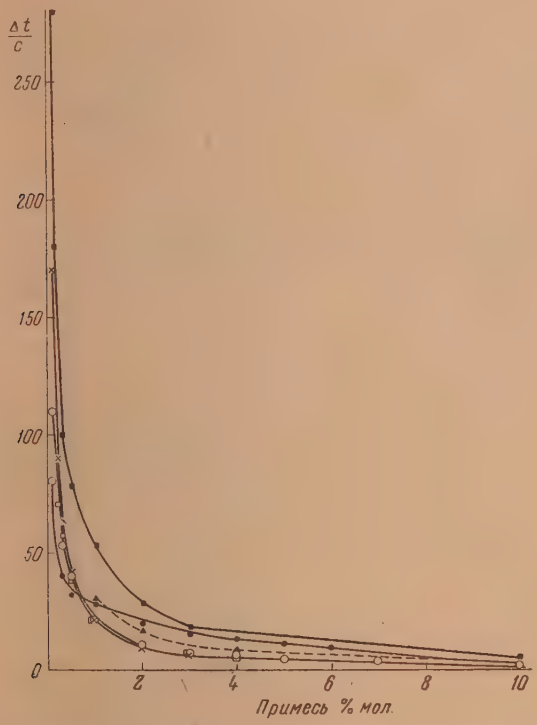


Рис. 5. Изменение молярного понижения температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$ системы $TlBr : KNO_3$ (25 : 75, 75 : 25) в зависимости от концентрации примесей NaCl, LiCl, $BeSO_4$, Na_2SO_4, AgCl (по оси абсцисс отложены молярные проценты примесей, по оси ординат— величины молярного понижения температуры растворения системы $\frac{\Delta t}{c}$. Обозначения: $TlBr : KNO_3 = 25 : 75$. Примесь: ● — NaCl; ▲ — LiCl; ■ — $BeSO_4$. $TlBr : KNO_3 = 75 : 25$. Примесь: ○ — NaCl; □ — Na_2SO_4, × — AgCl

рации примесей выше 3—4% величина молярного понижения температуры растворения приобретает постоянное значение, не зависящее от увеличения концентрации добавок, и кривая идет почти параллельно оси абсцисс, как и на рис. 3.

Считая имеющийся расплав состоящим преимущественно из ионов, мы поставили несколько опытов с системой $TlNO_3$ + KBr без примесей и с примесью NaCl. Примесь NaCl вводилась в количестве от 0,3—6% при составе $TlNO_3$: KBr = 35 : 65. Полученные данные (табл. 3) существенно не отличаются от данных рассмотренной выше системы (TlBr + + KNO_3).

Таблица 3

Сравнительные данные понижения температуры растворения систем $TlNO_3$—KBr и TlBr—KNO_3 от примеси NaCl

Примесь % мол.	$TlNO_3$: KBr = 35 : 65			TlBr : KNO_3 = 25 : 75		
	Температура растворения $t°$ C	Изменение температуры растворения Δt	Молярное понижение температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$	Температура растворения $t°$ C	Изменение температуры растворения Δt	Молярное понижение температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$
Без примеси	514	—	—	506	—	—
NaCl 0,3	503	11	37	494	12	40
1,0	492	22	22	478	28	28
6,0	448	66	10	449	47	9,5

Как было указано еще И. А. Каблуковым [8] и А. Г. Бергманом [9] система AgCl + KNO_3 является системой взаимно нерастворимой. Мы пытались повысить взаимную растворимость этой системы добавлением

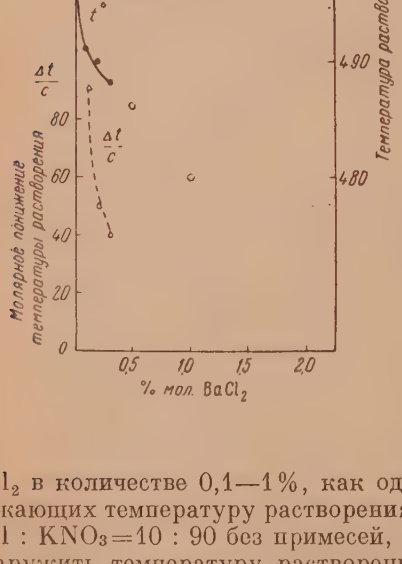


Рис. 6. Изменение области растворимости системы AgCl — KNO_3 с изменением концентрации примеси $BaCl_2$ (по оси абсцисс отложены молярные проценты примеси, по оси ординат с правой стороны — температура растворения в градусах Цельсия, с левой стороны — величины молярного понижения температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$). Обозначения: ● — данные, полученные при AgCl : KNO_3=20 : 80, ○ — данные, полученные при AgCl : KNO_3= = 10 : 90; ▲ — величины молярного понижения температуры растворения AgCl : KNO_3 = 20 : 80

$BaCl_2$ в количестве 0,1—1%, как одной из примесей, наиболее энергично снижающих температуру растворения в системе TlBr + KNO_3. При составе AgCl : KNO_3=10 : 90 без примесей, как и следовало ожидать, не удалось обнаружить температуру растворения; при введении же примеси BaCl в количествах 0,5 и 1% была определена температура растворения этой системы. При составе AgCl : KNO_3 = 20 : 80 без примеси мы получили температуру растворения и понижение этой величины от добавки примеси $BaCl_2$ и в количестве 0,1—0,3%. Очевидно, система AgCl + KNO_3 является также ограниченно растворимой, и нам удалось при введении добавки $BaCl_2$ расширить область растворимости при составе AgCl : KNO_3 = = 20 : 80 и вызвать растворимость при составе 10 : 90. Полученные данные по системе AgCl + KNO_3 с примесью $BaCl_2$ приведены в табл. 4 и на рис. 6. Эти результаты показывают, что введение примесей позволяет управлять явлениями растворимости.

Таблица 4

Понижение температуры растворения системы $AgCl + KNO_3$ от примеси $BaCl_2$

Примесь % мол.	Температура растворения $AgCl : KNO_3$ = =20 : 80	Δt	Молярное понижение температуры растворения $\frac{\Delta t}{c}$	Температура растворения $AgCl : KNO_3$ = =10 : 90
Без примеси	500°	—	—	Неопределенно
$BaCl_2$ 0,1	491	9	90	—
0,2	490	10	50	—
0,3	488	12	40	—
0,5	Неопределенно	—	—	486
1,0	»	—	—	480

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами кривые концентрационной зависимости раствори-ости показывают, что в первом приближении действие примесей проте-ает в две стадии. В первой стадии малые добавки примесей производят есьма сильное действие, приблизительно пропорциональное концентра-ии примесей. Аналогичный результат был получен ранее и для систем иэлектрических жидкостей (метиловый спирт — гексан, никотин — вода) 3, 4]. Во второй стадии, отвечающей большим концентрациям примеси, ктивность примесей резко падает и производимое ею действие становится очти постоянным и не зависящим от концентрации.

Мы полагаем, что качественное объяснение этой картины можно дать аким образом. Рентгеновские исследования показывают, что жидкие ещества и растворы, особенно при температурах, близких к точке лавления, имитируют структуру твердой фазы в отношении структуры лижнего порядка [6]. Взаимная растворимость тесно связана со струк-урой ближнего порядка: если имеется стремление к выбору одноименных оседей, то взаимная растворимость мала, она увеличивается по мере роста езразличия в выборе соседей и становится неограниченной, когда это езразличие делается полным, т. е. когда молекулы одного из компонентов кружены, в среднем, числом молекул обоих компонентов в отношении х макроскопических концентраций. Поэтому если мы вводим примесь, бразующую около себя окружение из молекул только одного из компо-ентов, она будет понижать взаимную растворимость. Примесь, молекулы оторой безразличны к выбору соседей, будет повышать взаимную раство-имость. При введении малого количества такой примеси каждая из ее олекул будет центром микроскопической области повышенной раство-имости [7]. Объемы таких областей заключают, конечно, не более не-кольких десятков молекул. При увеличении количества примесей от-ельные области начинают перекрываться. Зависимость действия примеси т ее обобщенного момента выражается только при тех концентрациях, ри которых области влияния ее молекул совершенно не зависимы друг от руга. При больших концентрациях наступает сближение и перекрытие тих областей и начинают играть роль другие факторы. Поэтому пропор-иональность действия примеси концентрации нарушается и самое дей-твие уменьшается.

Мы можем, конечно, очень приближенно, оценить размеры этих об-астей по концентрациям, при которых действие примесей практически тановится постоянным. Табл. 1 показывает, что для NaCl эта концентра-ия лежит между пятью и шестью процентами, для LiCl она равна прибли-

зительно 4%, а для $BeSO_4$ — около 1%. Отсюда мы получаем максимал ные размеры областей влияния около молекул этой примеси: NaCl — 1 молекул, LiCl — 25 молекул и $BeSO_4$ — 100 молекул. Нам кажется, чт с точки зрения этих представлений возможно объяснить и появлени полной растворимости в системе AgCl — KNO_3 в той области, где в отсут ствие примеси растворимость всегда ограничена.

ВЫВОДЫ

1. Кривая равновесия взаимной растворимости двух жидкостей пр температурах, далеких от точки плавления обоих компонентов, смещаетс примесями (например, NaCl), почти не изменяя своей формы.

2. При повышении концентрации для всех исследуемых примесе молярная величина их влияния на температуру растворения резко сни жается, стремясь к постоянному пределу.

3. Возрастание величин действия примесей по мере возрастания и обобщенного момента не соблюдается при концентрациях примеси выш 2—3 % мол.

4. Введение примеси NaCl в систему $TlNO_3$ + KBr подтверждает ио низированное состояние солевой системы.

5. При введении примеси $BaCl_2$ в систему AgCl + KNO_3 удалось вы звать полную смешиваемость в области частичной растворимости и рас ширить область полной смешиваемости там, где она имелась.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова.
Академия наук СССР
Институт кристаллографии

Поступила
31.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко и Т. И. Шашкина, ДАН, **30**, 125, 1941; Журн физ. химии, **19**, 132, 1945; Acta phys. chim. URSS, **20**, № 5, 1945.
2. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, **3**, 285, 1932; Koll. Zs., **60**, 177, 1932 Усп. химии., **3**, 710, 1934.
3. В. К. Семенченко и Е. А. Давыдовская, Журн. общ. химии, **4** 632, 1934; **68**, 275, 1934.
4. В. К. Семенченко и Т. Н. Иванова, Журн. общ. химии, **5**, 807, 1935
5. А. П. Ростковский, ЖРФ-ХО, **61**, 78, 1929.
6. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935.
7. В. К. Семенченко, Zs. phys. Chem., **129**, 176, 1927.
8. И. А. Каблуков, ЖРФ-ХО, **37**, 577, 1905; **39**, 914, 1907.
9. А. Г. Бергман, Техническая энциклопедия, Справочник, **7**, 195, 1931.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

М. А. Лунина и Н. И. Кобозев

Известно, что процесс полимеризации может быть значительно ускорен ведением некоторых каталитически действующих веществ — инициаоров полимеризации. Действие этих катализаторов избирательно и завиит от природы полимеризующейся системы: так, например, полимеризаия виниловых соединений ускоряется введением перекиси бензоила; этраэтилсвинец является катализатором при полимеризации стирола акриловых эфиров; окислительная полимеризация льняного масла скоряется введением кобальтовых, свинцовых, марганцевых солей ирных кислот (сиккативов).

В литературе [1] существует разделение возбудителей полимеризации а две группы. Одну группу образуют катализаторы ионного типа (меаллы и их соли). Вторую группу составляют перекиси (перекись бензоа, перекись водорода) и металлоорганические соединения, распадаюиеся с образованием свободных радикалов и инициирующие цепную олимеризацию. Полимеризующиеся системы обладают важной особенстью, не встречающейся при других реакциях, а именно — в процессе олимеризации молекулы вещества резко увеличиваются в размерах, и я система, меняясь химически, одновременно сильно меняет и свое регатное состояние.

Большую важность представляет вопрос — сохраняется ли при этом омогенность полимеризующейся системы, или в процессе полимериации система приобретает коллоидную микрогетерогенность (с поверхстной энергией, адсорбционными свойствами и пр.). В существующей итературе этот вопрос не является выясненным.

В задачу нашего исследования входило изучение явления катализа какой-либо полимеризующейся системе и по характеру этого катализа ыяснение вопроса о нарушении в процессе полимеризации гомогенности олимеризующейся системы.

Для этого мы избрали следующий метод. Мы исследовали кинетику кисления льняного масла кислородом при $t = 89{,}5°$. Льняное масло водилось в колбу в количестве 5 мл вместе с определенным и постоянным оличеством стеклянных бус. В колбе осуществлялось постоянное перешивание стеклянной мешалкой. К стеклянной мешалке был припаян аканчик с Na-известью для поглощения летучих продуктов разложения ьняного масла. Колба находилась в водяном термостате с $t = 89{,}5°$.

Кислород из газометра пропускался через склянку Тищенко с конитрированной H_2SO_4 для осушки, а затем продувался через колбу с масом в течение 10 мин. Через 10 мин. ток кислорода прекращался, и колба единялась с газовой бюреткой, наполненной кислородом. За кинетикой оцесса окислительной полимеризации следили по количеству кубичеих сантиметров поглощенного кислорода, отмечая их при помощи равнительной склянки через каждые 5 мин. в течение 2—2,5 час. Катализторы предварительно растворялись в масле и в виде гомогенных масляих растворов вводились в колбу.

Пользуясь описанной методикой, мы исследовали окисление сначала стого масла, а затем масляных растворов стеаратов Co, Pb, Fe разлчных концентраций.

Рис. 1 показывает зависимость количества поглощенного кислорода от концентрации катализатора. Известно, что в случае гомогенного катализа (гомогенный катализатор в гомогенной среде) зависимость между концентрацией катализатора и его активностью (в данном случае — количеством поглощенного кислорода) является линейной. Этот линейный закон является характерным признаком гомогенности катализа.

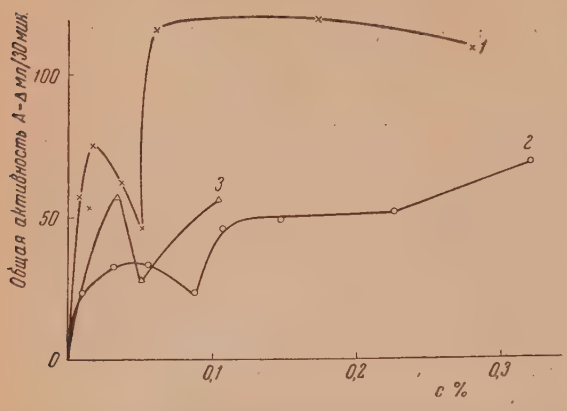


Рис. 1. Влияние концентрации катализатора на скорость окислительной полимеризации льняного масла. $t = 89{,}5°$. *1* — стеарат Co; *2* — стеарат Pb; *3* — стеарат Fe

Работами Н. И. Кобозева и его сотрудников [2] показано, что если в систему, содержащую гомогенный катализатор, ввести адсорбирующую поверхность (носитель), то катализатор из гомогенного становится адсорбционным, гетерогенным, причем сейчас же исчезает линейная зависимость между активностью катализатора и его концентрацией, заменяясь зависимостью иного типа: удельная активность получающегося адсорбционного катализатора a (т. е. активность, отнесенная к какой-либо весовой единице катализатора) при этом либо непрерывно убывает с увеличением концентрации катализатора, либо проходит через максимум. В противоположность этому удельная активность гомогенного катализатора за-

Рис. 2. Гемин $FeN_4C_{34}H_{35}O_5$ на угле. Каталазная активность (по данным Л. А. Николаева и Н. И. Кобозева). *1* — удельная активность гемина на угле; *2* — то же для гемина в растворе

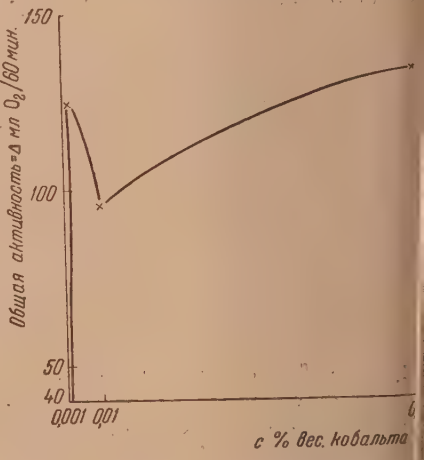


Рис. 3. Влияние концентрации лин алета кобальта на скорость окислител ной полимеризации льняного масла (п данным [3]. $t = 100°$)

метно не меняется с его концентрацией. Это ясно иллюстрируется кр выми удельной каталазной (распад H_2O_2) активности гемина (желез порфиринового комплекса) в растворе и в адсорбированном состоянии н носителе (угле) в зависимости от его концентрации (рис. 2).

Общая активность (A) адсорбционных (нанесенных) катализатор в зависимости от концентрации катализатора проходит через максиму

ли через ряд максимумов. Эти отношения разъясняются теорией активных нсамблей, к которой мы и отсылаем [2].

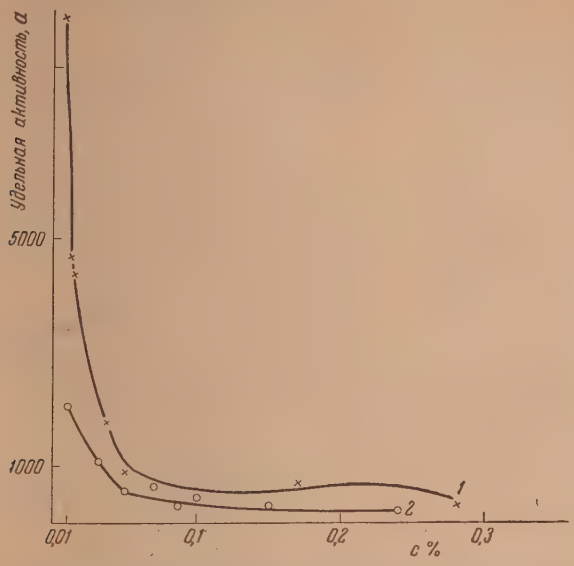


Рис. 4. Зависимость удельной активности катализатора от его концентрации. $t = 89{,}5°$. *1* — стеарат Co; *2* — стеарат Pb

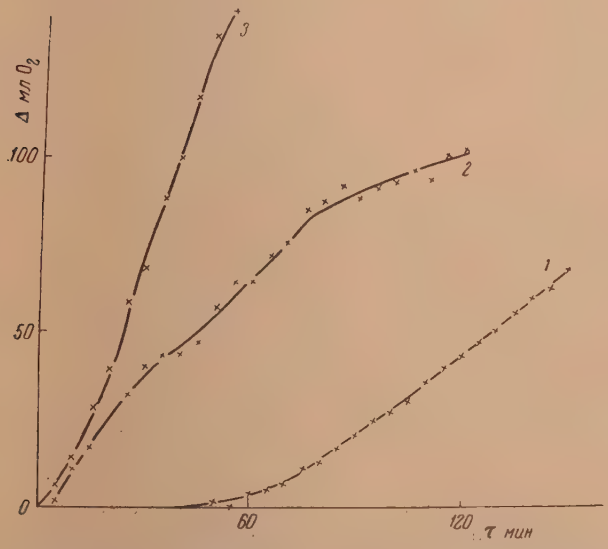


Рис. 5. Активация катализатора (стеарата Co) в присутствии посторонней поверхности (Al_2O_3). $t = 89{,}5°$, *1* — масло льняное без катализатора (5 мл); *2* — масляный раствор стеарата Co, $c = 0{,}089\%$; *3* — масляный раствор стеарата Co, $c = 0{,}089\%$, $+ Al_2O_3$ (0,2 г)

Вид концентрационных кривых (рис. 1) ясно показывает, что при ислении льняного масла в присутствии катализаторов — стеаратов , Pb, Fe — линейная зависимость активности катализатора от концен-

трации безусловно не соблюдается, а наблюдается более сложная зависимость с максимумами, характерная для адсорбционных катализаторов. Это же следует из данных [3] для линолеата кобальта (рис. 3).

Это наводит на мысль, что полимеризующееся льняное масло не может рассматриваться как гомогенная система и что катализатор, адсорбируясь на макромолекулярных образованиях, получающихся в процессе полимеризации масла, ведет себя как адсорбционный, нанесенный на носитель.

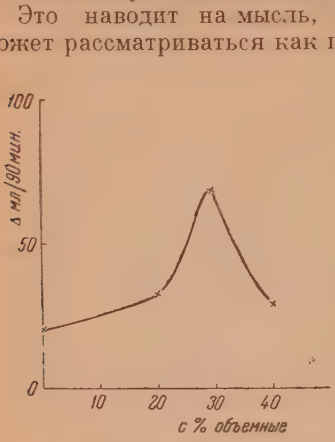


Рис. 6. Влияние частично полимеризованного масла на процесс окислительной полимеризации льняного масла. $t = 89,5^c$

Вид кривых удельной активности (рис. 4) аналогичен кривой для адсорбированного гемина и характерен для образования каталитически активной структуры из единичной молекулы катализатора, адсорбированного носителем.

Для дальнейшего уяснения вопроса мы вводили в льняное масло постороннюю поверхность Al_2O_3 (алюмогель) и следили, как действует она на полимеризацию масла в присутствии катализатора стеарата кобальта. Оказалось, что в присутствии Al_2O_3 катализатор значительно активируется (рис. 5).

Работами С. С. Медведева [4] показано, что в присутствии полимера полимеризация мономера ускоряется. Мы также испытали действие частично полимеризованного масла на процесс окислительной полимеризации.

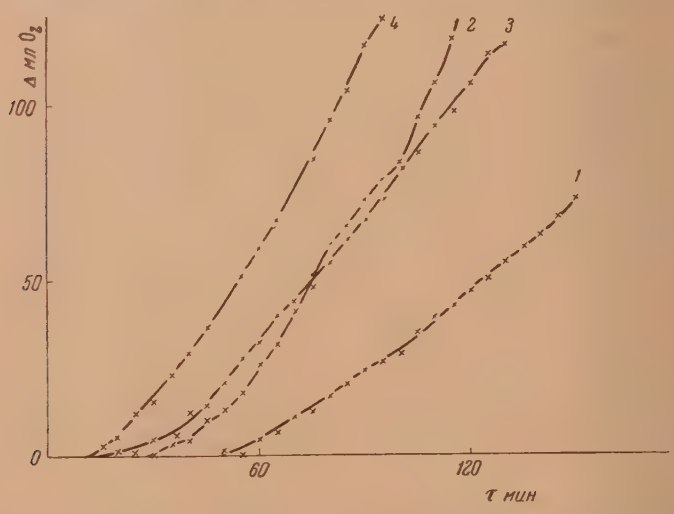


Рис. 7. Суммарный эффект влияния Al_2O_3 и частично полимеризованного масла на процесс окислительной полимеризации льняного масла. $t = 89,5°$. *1* — масло льняное без катализатора (5 мл); *2* — масло льняное (5 мл) + Al_2O_3 (0,2 г); *3* — масло льняное (5 мл) + частично полимеризованное масло (1 г); *4* — масло льняное (5 мл) + Al_2O_3 (0,2 г) + частично полимеризованное масло (1 г)

Оказалось, что частично полимеризованное масло также ускоряет это процесс, причем здесь наблюдается оптимум, лежащий между 25-35 объемными процентами частично полимеризованного масла (рис. 6

Оказалось также, что действие частично полимеризованного масла аналогично действию Al_2O_3, т. е. внесению в систему некоторой адсорбционной поверхности. Это ясно видно из кривых рис. 7.

При одновременном введении в льняное масло частично полимеризованного масла и алюмогеля или порошкообразной целлюлозы наблюдается

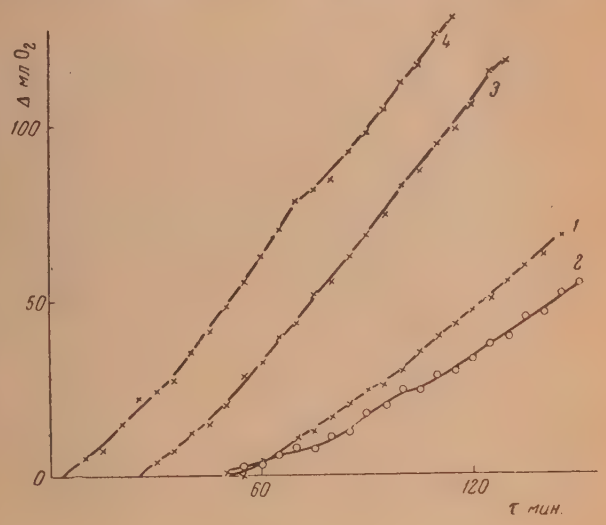


Рис. 8. Суммарный эффект влияния целлюлозы и частично полимеризованного масла на процесс окислительной полимеризации льняного масла. $t = 89,5°$. 1 — масло льняное без катализатора (5 мл); 2 — масло льняное (5 мл) + целлюлоза (0,2 г); 3 — масло льняное (5 мл) + частично полимеризованное масло (1 г); 4 — масло льняное (5 мл) + целлюлоза (0,2 г) + частично полимеризованное масло (1 г)

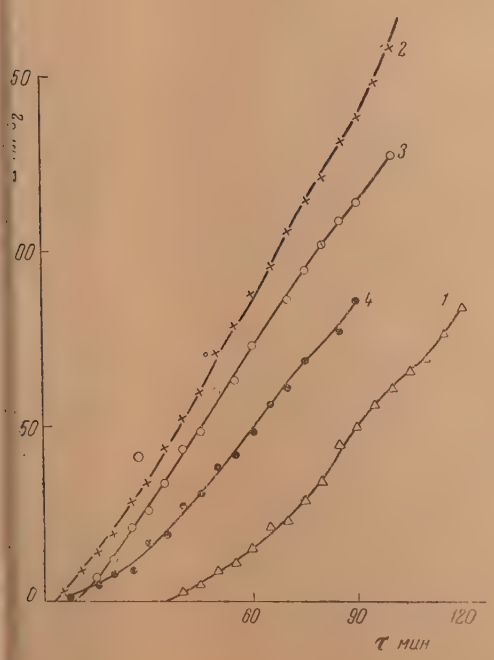


Рис. 9. Действие перекиси бензоила на процесс окислительной полимеризации льняного масла. $t = 89,5°$. 1 — масло льняное без катализатора (5 мл); 2 — масло льняное (5 мл) + + перекись бензоила (0,04 г); 3 — масло льняное (5 мл) + перекись бензоила (0,04 г) + Al_2O_3 (0,2 г); 4 — масло льняное (5 мл) + перекись бензоила (0,04 г), адсорбированная на Al_2O_3 (0,2 г) из бензольного раствора

Усиленный (более чем аддитивный) эффект из-за создания в масле микро- и макрогетерогенности (рис. 7 и 8). Из приведенных данных следует, что полимеризующаяся система — льняное масло — должна рассматриваться как микрогетерогенная и адсорбционно-активная.

Чтобы различить цепной («радикальный») и каталитический механизм окислительной полимеризации, мы сравнили влияние адсорбирующей поверхности (Al_2O_3) на полимеризацию масла под действием катализатора (стеаратов Co, Pb, Fe) и перекиси бензоила. Как известно, перекись бензоила относится ко второй группе инициаторов полимеризации, ускоряющих реакцию за счет распада на радикалы и возбуждения цепного процесса. В нашем случае перекись бензоила (растворенная в масле) дает сильное ускорение полимеризации (ср. кривые *1* и *2* на рис. 9). Однако внесение в систему адсорбирующей поверхности заметно снижает ее активность (кривая *3* на том же рис. 9). Еще бо́льшая дезактивация наблюдается, если перекись бензоила заранее адсорбировать на алюмогель из бензольного раствора (кривая *4* на том же рисунке). Такое же дезактивирующее действие на перекись бензоила оказывает и частично полимеризованное масло, добавляемое в реакционную смесь.

Таким образом, действие носителя-адсорбента имеет диаметрально противоположный характер при каталитической и «радикальной» полимеризации: в первом случае наблюдается адсорбционная активация ионных катализаторов, как при обычном окислительном катализе; во втором случае — дезактивация радикалов поверхностью адсорбента. Эта дезактивация может быть, естественно, понята, как результат рекомбинации радикалов и обрыва цепей на адсорбенте.

Обращает, однако, внимание тот факт, что даже предварительное закрепление перекиси бензоила на алюмогеле далеко не полностью подавляет ее активность. Это значит, или что данный процесс способен в некоторой степени развиваться и на поверхности, или что «радикальный» механизм является не единственным при полимеризующем действии перекиси.

ВЫВОДЫ

1. Были сняты концентрационные кривые (концентрация катализатора — каталитический эффект) для катализаторов стеаратов Co, Pb, Fe при окислительной полимеризации льняного масла ($t = 89{,}5°$). Показано, что эти кривые не имеют линейного хода и по типу соответствуют ранее полученным концентрационным кривым для адсорбционных катализаторов. Это подтверждается также и кривыми удельная активность — концентрация катализатора, снятым для тех же катализаторов.

Сделано заключение о том, что полимеризующаяся система является микрогетерогенной и адсорбционно-активной.

2. Было испытано действие посторонней поверхности и частично полимеризованного масла на процесс окислительной полимеризации льняного масла в присутствии катализатора стеарата Co.

Показано, что как Al_2O_3, так и частично полимеризованное масло активируют катализатор, создавая, повидимому, поверхность для адсорбции катализатора.

3. Показано, что одновременное введение в льняное масло посторонней поверхности (Al_2O_3 или целлюлоза) и частично полимеризованного масла при окислительной полимеризации масла дает усиленный эффект.

4. Испытано действие перекиси бензоила как инициатора при окислительной полимеризации льняного масла. Показано, что перекись бензоила ускоряет окислительную полимеризацию масла, но, в противоположность катализаторам, введение адсорбирующей поверхности (Al_2O_3) снижает ее действие.

6. На основании противоположного действия поверхности на активность катализаторов и перекиси бензоила сделан вывод о существовании двух принципиально различных механизмов окислительной полимеризации: 1) чисто-каталитического, не связанного с возникновением цепны

роцессов, и 2) «радикального», связанного с образованием свободных адикалов и возбуждением цепной реакции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
I.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

И. П. Лосев и Г. С. Петров, Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951, стр. 197.
Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, 23, 388, 1949; Н. И. Кобозев (совм. с Л. А. Николаевым, И. А. Зубовичем и Э. Е. Гольфельд), Журн. физ. химии, 19, 48, 1945.
A. Ilurier a. J. Harvey Kagarise, Ind. a. Eng. Chem., 29, 467, 1937.
С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 17, 391, 1943; 18, 13, 1944.
Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 27, 542, 1953.

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ВЫПРЯМИТЕЛЕЙ

А. Т. Ваграмян и А. П. Попков

Обычно под электролитическими выпрямителями подразумеваютс системы, состоящие из двух различных металлических электродов (Cu, B Mg, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, W, U, Fe, Co, Ni и др.), разделенных ионнопров дящим раствором. В подобных системах прохождение тока облегчен в одном направлении и затруднено в обратном, т. е. имеет место так наз ваемое вентильное действие.

Электролитические выпрямители в настоящее время почти вышли и употребления, однако в научной литературе обсуждается ряд практическ важных вопросов, связанных с механизмом электролитического выпрям ления тока. Так, например, анодирование переменным током, использо вание переменного тока при электроосаждении металлов, наложени переменного тока на постоянный с целью растворения ряда металло и другие.

Существующие теории электролитического выпрямления переменно тока [1] можно разделить в основном на две группы. К первой групп относятся теории, считающие, что выпрямление тока происходит в резул тате различной работы выхода электронов при прохождении тока в прямо и обратном направлениях. Теории, относящиеся ко второй группе, об ясняют выпрямление тока периодическим образованием и исчезновение на границе раздела двух фаз металл — электролит слоя, плохо пров дящего ток.

Однако необходимо отметить, что эти теории не учитывают всех осно ных причин, вызывающих задержку прохождения тока через электроли

Известно, что величина тока, протекающего через электролит, опр деляется скоростью электрохимических реакций на электродах, и сопр тивлением электролита, если пропускаемый ток превышает ток заряжени двойного электрического слоя. В электрохимической литературе больш число работ посвящено выяснению причин задержки скорости электрох мических реакций [2, 3]. В этих работах показано, что скорости анодн и катодной реакций могут зависеть от весьма различных причин. Наприме в процессе электроосаждения металлов ион металла, находящийся в эл ктролите, прежде чем занять свое место в кристаллической решетке, уч ствуют в ряде последовательных процессов [3]: а) перенос гидрат рованного иона металла к электроду, б) освобождение от гидратной об лочки и разряд ионов металла, б) включение образовавшихся атом в кристаллическую решетку металла (катода).

При этом скорость осаждения определяется наиболее медленной с дией. Естественно, что задержка любой стадии процесса разряда вызыва торможение скорости электрохимической реакции и, следовательно, мож являться причиной выпрямления тока. Существующие же теории э ктролитических выпрямителей не учитывают того, что любая стадия, оп деляющая скорость электрохимической реакции, может служить исто ником выпрямления, т. е. облегчать прохождение тока в одном направлен и затруднять в обратном. Следовательно, нельзя объяснить все мно численные случаи выпрямления тока только различной работой хода электронов или образованием слоя, плохо проводящего ток. Д подтверждения того, что выпрямление переменного тока при прохож

нии его через электролит обусловлено различными скоростями электродных реакций, рассмотрим простую систему, состоящую из двух никелевых электродов, погруженных в раствор сернокислого никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость анодной и катодной реакций изучалась при помощи поляризационных кривых, снятых быстрым методом [3]. Сущность метода быстрого снятия поляризационных кривых заключается в том, что в течение короткого времени электрод поляризуется линейно возрастающим током до определенного значения ($I_{макс}$), а затем ток уменьшается до нуля. При этом, одновременно с изменением силы тока регистрируется величина поляризации.

Описанным методом можно снимать отдельно катодные и анодные поляризационные кривые или непрерывно чередующиеся анодные и катодные ветви поляризационных кривых. Одновременное снятие непрерывно чередующихся циклов при увеличении или уменьшении продолжительности поляризации электродов дает возможность сравнивать полученные результаты с условиями прохождения через электролит переменного тока. При помощи описанного метода было изучено влияние плотности тока на величину катодной и анодной поляризации.

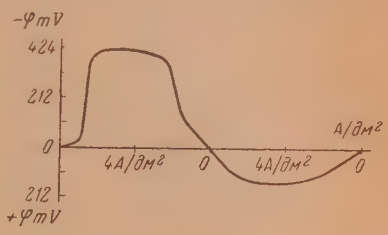


Рис. 1

На рис. 1 представлена кривая поляризации катода и анода, снятая на никелевом электроде, в растворе следующего состава: $NiSO_4$ — 300 г/л; H_3BO_3 — 30 г/л; KCl — 5 г/л; pH = 4,46; t = 18—20° С. Максимальная плотность тока равна 4 А/дм².

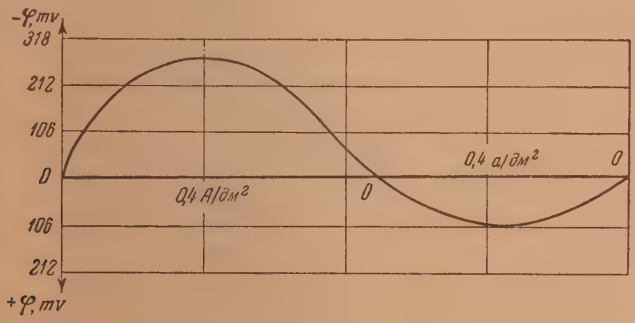


Рис. 2

Верхняя часть кривой представляет катодную поляризацию при непрерывном увеличении плотности тока от нуля до 4 А/дм² и последующем снижении ее до нуля *.

Нижняя часть кривой представляет поляризацию никелевого электрода при его растворении. Как видно из приведенной кривой, при одинаковой плотности тока катодная поляризация в четыре раза больше анодной. Это показывает, что растворение никеля идет значительно быстрее, чем его выделение, т. е. имеет место затруднение осаждения никеля.

На рис. 2 представлена кривая, полученная в тех же условиях, но при другом значении максимальной плотности тока, равной 0,4 А/дм². Как видно из этой кривой, величины катодной и анодной поляризации отличаются незначительно.

* При снятии поляризационных кривых последовательно с электролитической ванной было включено большое сопротивление.

При сравнении кривых рис. 1 и 2 видно, что величина катодной поляризации значительно больше анодной при высоких максимальных плотностях тока (рис. 1) и почти одинакова при низких значениях плотности тока. Изменением условий и режима электролиза можно создать обратную картину, когда катодная поляризация значительно меньше анодной.

На рис. 3 показана кривая поляризации катода и анода, снятая при максимальной плотности тока, равной 8 А/дм², из раствора следующего состава: $NiSO_4$ — 200 г/л; H_3BO_3 — 30 г/л; pH = 4,46; t = 18—20° С.

В отличие от предыдущих кривых, в данном случае анодная поляризация значительно больше катодной, что объясняется пассивированием анода вследствие отсутствия в электролите ионов хлора и поляризации электрода высокими плотностями тока. Приведенные кривые показывают, что в зависимости от условий и режима электролиза можно затруднять или облегчать катодный или анодный процессы.

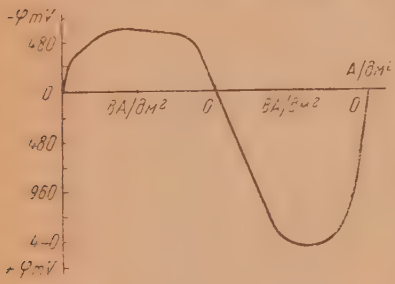


Рис. 3

Если взять два никелевых электрода различного размера и погрузить их в упомянутый выше электролит с добавкой KCl, то при прохождении переменного тока должно наблюдаться его частичное выпрямление, так как на маленьком электроде, когда он поляризуется катодно, величина поляризации будет высокой в результате высокой плотности тока (рис. 1): при изменении же направления тока, когда маленький электрод является анодом, величина анодной поляризации будет ниже катодной, так как анодная поляризация даже при высоких плотностях тока остается меньше катодной. На большом электроде при прохождении тока той же величины в прямом и обратном направлении величина катодной и анодной поляризации существенно не меняется.

Таким образом, когда маленький электрод является катодом, прохождение тока будет затруднено вследствие его высокой поляризации. При изменении же направления тока его прохождение будет облегчаться в результате низкой поляризации обоих электродов.

Исходя из приведенных рассуждений, можно предполагать, что при прохождении переменного тока через подобную систему будет происходить частичное выпрямление его. Для проверки степени выпрямления переменного тока была использована электролитическая ячейка вышеописанного типа с различными размерами никелевых электродов, последовательно с ячейкой включался медный кулонометр*. При пропускании переменного тока частотой 50 гц на одном электроде медного кулонометра наблюдалось растворение, на другом — осаждение меди. Для сравнения приводимого выпрямителя параллельно проводились опыты с электролитическим выпрямителем, состоящим из алюминиевых и свинцовых пластин, погруженных в насыщенный раствор тетраборнокислого натрия. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тип электролитического выпрямителя	Время электролиза, часы	Плотность тока, А/дм²	Привес катода кулонометра	Выход по току, %
$Al/Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O/Pb$	2	0,25	0,468	99
$Ni/NiSO_4/Ni$	2	0,25	0,043	30

* Проверка работы медного кулонометра при прохождении переменного тока показала, что величины катодной и анодной поляризации практически одинаковы

Как видно из табл. 1 выпрямление тока при применении в качестве выпрямителя никелевой ванны по сравнению с Al — Pb выпрямителем составляет 30%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изложении теории электролитических выпрямителей до сих пор не учитывались скорости электрохимических реакций. Очевидно, что величина проходящего через электролит тока зависит от скорости электрохимических реакций на электродах, характеризующихся величиной катодной и анодной поляризации ($\varphi_к$ и $\varphi_а$), и от омического сопротивления электролита. Сопротивление электролита практически не меняется, а величины $\varphi_к$ и $\varphi_а$ изменяются в зависимости от условий и режима электролиза. Обычно катодная и анодная поляризации даже для одной и той же реакции, например разряда и ионизации никеля, резко отличаются друг от друга. Отсюда, естественно, вытекает, что сопротивление при прохождении тока в прямом и обратном направлении должно быть неодинаковым. Это наглядно подтверждается поляризационными кривыми.

На рис. 1 видно, что выделение никеля сопровождается большей поляризацией по сравнению с растворением, т. е. сопротивление, оказываемое прохождению тока, значительно больше в том случае, когда электрод является катодом. При изменении направления тока происходит растворение никеля, сопровождающееся меньшей поляризацией, и прохождение тока облегчается.

Анодная поляризация (рис. 1 и 2) обусловлена только замедленностью ионизации никеля, так как в этих условиях не образуется окисной пленки и у электрода не возникает пересыщенного раствора, который препятствует переходу ионов из металла в электролит, что подтверждается поляризационными кривыми, снятыми при разных скоростях.

При изменении условий электролиза можно получить обратное явление, когда анодная поляризация значительно больше катодной (рис. 3). Высокое значение анодной поляризации объясняется образованием на поверхности электрода пассивной пленки, резко затрудняющей растворение никеля. В этом случае сопротивление, оказываемое прохождению тока при катодной поляризации электрода, будет значительно меньше, чем при его анодной поляризации. Выпрямление тока в этих условиях произойдет вследствие облегченного перехода электронов из раствора в металл по сравнению с обратным направлением.

Из изложенного вытекает, что даже для одного и того же металла, в зависимости от условий и режима электролиза, причины задержки скорости электрохимической реакции могут быть обусловлены различными стадиями процесса. Приведенные кривые показывают, что величина поляризации может характеризовать выпрямляющее действие. Поэтому для наибольшего коэффициента полезного действия электролитических выпрямителей необходимо подбирать системы с сильно отличающимися величинами анодной и катодной поляризации. Таким образом, изучение поляризационных кривых, отображающих скорость протекания электродных реакций, может служить рациональным методом для создания наиболее эффективных электролитических выпрямителей.

ВЫВОДЫ

1. Изучена скорость растворения и осаждения никеля в растворе сернокислого никеля при попеременной (анодной и катодной) поляризации электродов.

2. Показана возможность выпрямления переменного тока при прохождении его через систему $Ni/NiSO_4/Ni$ в результате различной скорости протекания катодной и анодной реакций.

3. Показано, что существующие теории электролитических выпрямителей объясняют частные случаи выпрямления.

4. Высказано предположение, что любая стадия электродного процесса, вызывающая торможение электрохимической реакции, может быть причиной выпрямления тока.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
24.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гюнтершульце, Электрические выпрямители и вентили, М.—Л. 1932. A. Gunthershulze u. Hans Betz, Zs. Elektrochem., 37, 726, 1931. Ж. Г. Де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, ОНТИ, НКТП СССР, М.—Л., 1936.
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во моск. ун-та, М., 1952.
3. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Из-во АН СССР, М., 1950.

ДИСКУССИЯ

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ СТАТЬИ Р. М. ВАСЕНИНА «О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА» [I]

Е. Я. Миндович

Вопрос, затронутый автором, является очень важным с точки зрения дальнейшего развития теории электрохимии. Кроме того, он имеет огромное значение прикладного характера, поскольку в его решении коренным образом заинтересована электрохимическая промышленность. Автором этот вопрос был освещен всесторонне и безусловно правильно; предложенное им решение этой проблемы оригинально.

Имея в виду все эти преимущества, надо отметить некоторые ошибки, которые, к сожалению, иногда совершенно искажают основную мысль.

Так на стр. 882 четвертая строчка снизу читаем:

«В данном случае мы имеем дело не с нормальными электродными потенциалами, $\mathcal{E}$, а с потенциалами нулевого заряда $\mathcal{E}$, т. е. с теми потенциалами электродов, при которых на электроде отсутствуют двойные ионные слои,...»

Повидимому, должно быть: «В данном случае мы имеем дело не с нормальными электродными потенциалами E, а с потенциалами нулевого заряда $\mathcal{E}$, т. е. с теми потенциалами электродов, при которых на электроде отсутствуют двойные ионные слои, ..»

На стр. 884, пятая строчка сверху читаем:

«В рассматриваемых условиях величина E^0, равная по величине и по знаку абсолютному нулевому потенциалу нулевых зарядов $\mathcal{E}^0$, представляет абсолютный нулевой электродный потенциал, так как кривая $\mathcal{E} = f(\varphi)$ пересекает ось электродных потенциалов, или, иначе говоря, экстраполируется к величине, равной —4,05 V, т. е. к значению, близкому к —4,25 V».

Но на рис. 2, на который ссылается автор, показано, что прямая соответствует функции $\mathcal{E} = f(\varphi)$, в то время как кривая представляет функцию $E = f(\varphi)$. Ввиду этого приведенную фразу надо исправить, и тогда получаем: «В рассматриваемых условиях величина E^0, равная по величине и по знаку абсолютному нулевому потенциалу нулевых зарядов $\mathcal{E}^0$, представляет абсолютный нулевой электродный потенциал, так как кривая $E = f(\varphi)$ пересекает ось электродных потенциалов или, иначе говоря, экстраполируется к величине, равной —4,05 V, т. е. к значению, близкому к — 4,25 V».

Вывод, сделанный автором в последней части этой фразы безусловно правильный, так как на самом деле величины —4,05 V и —4,25V отличаются друг от друга только на относительно небольшую величину. К сожалению, этого хотя и незначительного отличия не видно ни на рис. 2, ни на рис. 4, где как прямая линия, так и экстраполированная кривая пересекают ось параллельных электродных потенциалов E (V) в одной и той же точке.

Хотя автор уже раньше отметил, что величина E^0 равна в данных условиях величине $\mathcal{E}^0$, но кажется, что здесь порядок изложения неправильный. По-моему, после того, как автор принял эмпирическое уравнение (7), нужно было провести анализ соответствующего рис. 2 и только тогда отметить, что, хотя имеет место небольшое различие между обоими величинами E^0 и $\mathcal{E}^0$, оно настолько незначительно, что можно принять, что они равны друг другу.

Теперь относительно самой величины абсолютного нулевого потенциала нулевого заряда в статье имеются некоторые неясности.

Так на стр. 879 на основе анализа рис. 1 автор пришел к выводу, что самая правдоподобная величина для нулевого потенциала нулевого заряда это — 4,25 V. Но дальше, используя на стр. 881 результаты, полученные Михаельсоном [2], получает величину —4,3 V. При сравнении расчетных величин, полученных другими авторами (см. стр. 882, строчка 7 снизу) автор пришел к выводу, что величина получена, или только незначительно отличается от величины —4,39 V, полученной, например, Е. А. Капевским [3]. Здесь можно поставить вопрос — разницу между какими величинами имеет автор в виду, так как он сам получил две величины для нулевого потенциала нулевого заряда: —4,25 V и —4,3 V.

На стр. 884 автор обсуждает полезность построенных им графиков для зависимости $\mathcal{E}=f(\varphi)$ и $E = f(\varphi)$.

По мнению автора, если известно положение на этом графике точки, соответствующей нормальному потенциалу электрода относительно прямой $E = f(\varphi)$, представляющей собой зависимость потенциала нулевого заряда электрода от работы выхода электрона из металла, тогда можно предсказать, каким будет заряд поверхности металлического электрода. Итак, в случае, когда точка нормального электродного потенциала лежит выше прямой, тогда металл имеет положительный заряд, если ниже прямой, тогда металл в нормальных условиях имеет отрицательный заряд. В первом случае на потенциал электрода сильно действуют анионы, во втором — катионы.

Хотя сделанный автором вывод является вполне правильным и нашел полное подтверждение на опыте, все-таки сам способ изложения кажется не совсем ясным.

Здесь очень легко можно бы упрекнуть автора в ошибке ввиду того, что обычно нормальный электродный потенциал металла определяем путем сравнения с нормальным водородным электродом. Сравнение дает ответ относительно величины потенциала, как и знака металлического электрода. Известно, что среди других металлов такие металлы, как свинец, олово, кобальт, хром, таллий, кадмий, заряжаются отрицательно по сравнению с водородным электродом.

Но из графика видно, что если принять вслед за автором, что заряд металлов определяет положение точки их нормального электродного потенциала по отношению к прямой $E = f(\varphi)$, тогда все они будут заряжаться положительно.

Все-таки такого рода изложение является не вполне ясным.

По-моему, в целях устранения всяких недоразумений, здесь нужно сделать некоторые математические пояснения. В самом начале автор должен привести уравнение $E = \mathcal{E} + \varphi$, которое связывает такие величины, как нормальный электродный потенциал металла, потенциал его нулевого заряда и потенциал ψ, обусловленный двойным электрическим слоем, который берется с тем или иным знаком в зависимости от расположения потенциалов E и $\mathcal{E}$ для одного и того же металла.

Если на рис. 2 точка нормального электродного потенциала металла выше прямой $\mathcal{E} = f(\varphi)$, т. е. $E > \mathcal{E}$, то $E - \mathcal{E} > 0$, но так как $E - \mathcal{E} = \psi$, тогда $\psi > 0$. Таким образом электрод имеет положительный заряд.

Если, наоборот, $E < \mathcal{E}$, то $E - \mathcal{E} < 0$, но так как $E - \mathcal{E} = \psi$, тогда и $\psi < 0$, металлический электрод заряжается отрицательно. Кажется, что такого рода небольшое математическое добавление во много раз облегчает понимание этой части текста.

В разделе статьи, который касается расчетов в случае потенциалов электродов в среде расплавов их солей, автор принимает, что потенциал калиевого электрода одинаковый как в водном растворе, так и в расплаве его солей (хлоридов). Это предположение кажется не вполне обоснованным и до некоторой степени гипотетическим. Если автор здесь ссылается на известную статью В. А. Плескова [4], тогда нужно отметить, что последний, хотя сопоставил данные для электродных потенциалов металлов в расплавах их хлоридов и водных растворов по отношению в обоих случаях к калиевому электроду, для которого потенциал принят равным нулю, но прямо никогда этой мысли не высказывает.

Если даже принять, что автор нашел основу для такого рода предположения, анализируя данные, приведенные В. А. Плесковым в табл. 4 его статьи [4], где, конечно, наблюдается наличие некоторого параллелизма между величинами потенциалов в водных растворах и в расплавах, но наряду с этим существуют и довольно значительные расхождения. Наглядно это показывает табл. 1, где в последнем столбце показана разница между электродными потенциалами металлов в водных растворах и в расплавах их хлоридов по отношению к калиевому электроду.

Таблица 1

Металл	Расплав хлоридов	Водный раствор	Разница	Металл	Расплав хлоридов	Водный раствор	Разница
K	0	0	—	Tl	2,05	2,58	0,53
Cs	—0,16	0,00	0,16	Zn	2,07	2,16	0,09
Rb	—0,10	0,00	0,10	Cd	2,22	2,52	0,30
Ba	—0,10	—0,04	0,06	Pb	2,36	2,79	0,43
Sr	—0,02	—0,02	—	Sn	2,37	2,78	0,41
Li	—0,11	—0,04	0,07	Ni	2,49	2,67	0,18
Ca	—0,14	0,11	0,03	Co	2,54	2,67	0,13
Na	—0,17	0,21	0,04	Ag	2,68	3,72	1,04
Mg	0,91	0,57	0,34	Cu_I	2,78	3,27	0,49
Mn	1,63	1,30	0,33	Bi	3,1	3,2	0,1
Al	1,63	1,6	0,03				

Приведенные данные показывают, что из 20 металлов вычисленная разница находится в пределе 0,2 V указанным автором, но для 8 металлов она довольно сильно отличается от этой величины.

Ввиду этого уравнения, выведенные автором для потенциала нулевого заряда металлов в расплавах, требуют более детального обоснования и уточнения. Это будет возможно только по мере накопления более обширного экспериментального материала. Несмотря на все указанные выше недостатки статья заслуживает большого внимания, так как является следующим шагом в истолковании одного из самых основных вопросов электрохимии.

Политехнический институт
Кафедра физической химии
Гданьск (Польша)

Поступила
8.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, **27**, 78, 1953.
2. H. B. Michaelson, Journ. Appl. Phys., **21**, 536, 1950.
3. Е. А. Каневский. Журн. физ. химии, **22**, 1397, 1948.
4. В. А. Плесков, Успехи химии, **16**, 254, 1947.

О ВЫВОДЕ УРАВНЕНИЯ ШИЛОВА

С. В. Горбачев

В своей критической статье [1] Р. М. Флид указывает, что в данном мною [2] выводе уравнений Н. А. Шилова для самоускоряющихся реакций имеется неточность. Эта неточность заключается в введении условия $[C^{**}] = [B]$.

Неточность этого условия была для меня очевидна уже в процессе работы над выводом. Действительно, это равенство справедливо только при самом инициировании реакции. $[B]$ означает концентрацию конечного продукта самоускоряющейся реакции. Она в ходе реакции непрерывно нарастает и к концу реакции стремится принять постоянное значение. $[C^{**}]$ означает концентрацию особенно активных промежуточных веществ. Естественно, что концентрация этих особо активных веществ вначале исчезающе мала, затем растет до каких-то максимальных значений, после чего падает и в конце реакции практически обращается в нуль. Отсюда ясно, что равенство $[C^{**}] = [B]$ не может соблюдаться в ходе всей реакции.

Я приложил много усилий, пытаясь избежать введения этого условия при выводе уравнения Н. А. Шилова. Однако мне не удалось найти более удачного вывода. Сознавая приближенность предлагаемого мною вывода, я решил опубликовать его по следующим соображениям.

Уравнение Н. А. Шилова является превосходным уравнением кинетики цепных, самоускоряющихся реакций. Его ценность и согласие с опытом доказаны не только обширными исследованиями самого Н. А. Шилова, но и работами последующих исследователей, среди которых особенно следует отметить работы Е. И. Орлова. Однако в литературе по химической кинетике уравнение Н. А. Шилова и его замечательные идеи по теории самоускоряющихся реакций не занимают того места, которое они объективно заслуживают. В связи с этим широкие круги химиков не всегда используют это уравнение, когда оно могло бы оказаться ценным средством исследования и удобным выражением опытных данных.

Мне кажется, что долгом советских физико-химиков является, если можно так сказать, внедрение замечательного уравнения Н. А. Шилова в практику работы исследователей и инженеров. Мне было неизвестно о существовании в литературе более совершенных выводов уравнения Н. А. Шилова. Сознавая приближенность предлагаемого мною вывода, я вместе с тем смотрел на эту попытку вывода, как на некоторую ступень, за которой последуют более удачные попытки других авторов. История науки говорит, что выводы важнейших уравнений естествознания не являются застывшими. Они совершенствуются с развитием науки. Вывод функции распределения Максвелла, данный самим творцом, оказался недостаточным и подвергся принципиальному усовершенствованию. Вывод уравнения Нернста для электродвижущей силы гальванических элементов оказался ошибочным и был полностью переработан в последующие десятилетия. Вывод уравнения для скорости реакций, данный Аррениусом и Вант-Гоффом, оказался ошибочным по физическому смыслу и был глубоко переработан в последующие десятилетия Д. В. Алексеевым и другими исследователями. Таких примеров в истории науки очень много.

Я был бы глубоко обрадован, если бы Р. М. Флид, правильно заметив слабое место предлагаемого мною вывода, предложил вывод более совершенный. Р. М. Флид в своей критической статье проделывает вывод, который, по его мысли, свободен от допущенной мною неточности, но приходит к конечному результату, который, по его собственному заключению, совершенно очевидно не похож на уравнение Н. А. Шилова.

Мне остается непонятной цель этого вывода. Если бы Р. М. Флид считал уравнение Н. А. Шилова лишенным научного значения, он указал бы на это. Повидимому, Р. М. Флид хочет доказать, что уравнение Н. А. Шилова не вытекает из схемы цепных самоускоряющихся реакций, данной Н. А. Шиловым. Для этого, устранив введенное мною неточное условие, т. е., проделывая точный, по его мнению, вывод, он показывает, что из этой схемы получается другое уравнение. Однако это заключение нельзя считать убедительным, так как в ходе вывода Р. М. Флид допускает в двух местах ошибки. Эти ошибки не являются плодом недоразумения, а тем более некомпетентности Р. М. Флида. Он применил способ рассуждения, который допускался в работах Христиансена, Гиншельвуда и многих других авторов, но который от этого не перестает быть ошибочным. В ходе своего вывода Р. М. Флид дважды концентрацию вещества выражает как разность скоростей. Он пишет:

$$[C^*] = k_2 [C^{**}] [C] - k_3 [C^*] [A].$$

$$[C^{**}] = k_1 [A] [C] + \frac{k_2 k_3 [A] [C] [C^{**}]}{1 + k_3 [A]} - k_2 [C^{**}] [C].$$

Но разность скоростей двух реакций выражает не концентрацию, а изменение кон-
еграции, т. е. имеет даже иную, чем концентрация, размерность. Повторяю, подоб-
у ошибку допускает не только Р. М. Флид, но и некоторые известные ученые. В ли-
атуре иногда стараются прикрыть вопиющую бессмысленность подобного выражения
тами о приблизительной стационарности реакции. Позволю себе заметить, что по-
рение теории кинетики реакций на условии стационарности лишено физического
мсла для реакций, которые протекают с заданным количеством вещества. Подобное
ловие допустимо для расчета кинетики реакций в потоке, в теории так называемых
ерерывных процессов. Но для обычных химических реакций с заданным количеством
ества условие стационарности логически равнозначно с условием, что реакция не
. Рассчитывать скорость реакции и молчаливо исходить из условия, что она не
, это значит допустить внутреннее противоречие в исходных условиях. При та-
подходе к задаче можно «вывести» уравнение Христиансена — Крамерса. Но нель-
оверять уравнению, которое «обосновано» внутренне противоречивыми расчетами.
гда этим рискованным, таящим в себе противоречия приемом пользуются для того,
ы избежать появления дифференциальных уравнений высших порядков при описа-
некоторых стадий реакции. Эти замечания в минимальной степени направлены
тив даваемого Р. М. Флидом вывода. Они в большей степени направлены против
оброкачественных выводов в литературе по кинетике. В данном случае следует
ько отметить, что вывод Р. М. Флида не доказывает отсутствие внутреннего согла-
ния между схемой самоускоряющихся реакций, данной Н. А. Шиловым, и его
внением для этих реакций.

Позволю себе выразить надежду, что Р. М. Флид или кто-либо из уважаемых чи-
лей предложат простой и более удачный вывод уравнения Н. А. Шилова, логиче-
вытекающий из схем самоускоряющихся реакций.

Как известно, Н. С. Акулов опубликовал в своей книге [3] новую точку зрения,
торой я, естественно, не был знаком при составлении своей статьи [2]. Н. С. Аку-
считает, что метод Н. А. Шилова заключается в выяснении решающей стадии, в
новлении лимитирующей реакции. Когда исследование позволяет вскрыть лими-
ующую реакцию в сложной последовательности процессов, тогда уравнение лими-
ующей реакции и будет приближенным выражением для кинетики всего сложного,
гостадийного процесса. Возможно, что эта новая интересная идея Н. С. Акулова
кроет единственно правильный путь к выводу уравнения Н. А. Шилова.

В статье [2] мною были поставлены следующие задачи: 1) исходя из схемы самоуско-
щихся реакций, данной Н. А. Шиловым, вывести уравнения Н. А. Шилова для этих
кций; 2) дать метод нахождения численных значений констант уравнения Н. А. Ши-
а по опытным данным; 3) дать способ подсчета зависимости скорости реакции от вре-
ни, вытекающий из уравнения Н. А. Шилова; 4) поставить вопрос о введении пара-
тра температуры в уравнение Н. А. Шилова; 5) показать, что уравнение Христиан-
а — Крамерса не является удовлетворительно обоснованным, что оно имеет эле-
ты внутренней противоречивости и ни в какой степени не может заменить уравне-
Н. А. Шилова; 6) дать обзор кривых, выражающих зависимость скорости реакции
времени и концентрации реагирующих веществ, а также обзор так называемых ки-
ческих кривых, которые укладываются в уравнение Н. А. Шилова и им количе-
нно описываются.

Следует отметить, что развитие теории цепных реакций в работах Н. С. Акулова
казало наличие значительных математических трудностей для точного решения за-
и. Большой заслугой Н. С. Акулова является то, что им дано общее систематическое
смотрение теории цепных реакций. При этом получил ясное объяснение метод Н. А.
Шилова, намечены пути более общего решения задачи расчета цепных реакций, систе-
тически рассмотрены некоторые варианты упрощенных решений, указаны пути для
льнейшего развития математической теории этих процессов. Работы Н. С. Акулова
казали приближенный характер уравнения Н. А. Шилова. Но приближенные методы
чета имеют свою ценность и сохраняют значение при наличии более точных методов
шения. Для иллюстрации этого положения напомню о применяемых на практике
одах интегрирования уравнения Клапейрона — Клаузиуса или методах инте-
рования уравнений изохоры и изобары химического равновесия Вант-Гоффа. Извест-
что на практике применяются интегралы этих уравнений, решаемые с различной
пенью точности.

Уравнение Н. А. Шилова может оказаться полезным при расчете цепных и само-
ряющихся реакций даже при наличии более совершенной математической теории
их реакций, данной Н. С. Акуловым и далее развиваемой другими авторами. Вывод
авнения Н. А. Шилова следует давать теперь не по моей статье [2], а по моногра-
ии Н. С. Акулова [3] (стр. 50—57), а способы применения его в статье [2] рассмотрены
статочно подробно.

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
4.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

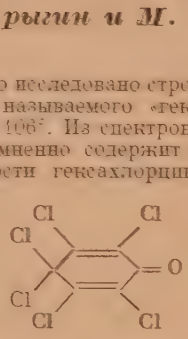
1 Р. М. Флид, Журн. физ. химии, 27, 1885, 1953.
2 С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1504, 1952.
3 Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Гизтехтеорлит, Москва, 1951.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛА

П. П. Шорыгин и М. И. Гостев

В предыдущей работе [1] было исследовано строение продуктов хлорирования п
тахлорфенола, в частности, так называемого «гексахлорфенола» («пентахлорфен
хлора») C_6Cl_6O, имеющего т. пл. 106°. Из спектров комбинационного рассеяния с
довало, что это соединение несомненно содержит карбонильную группу и, судя
всему, является в действительности гексахлорциклогексадиеноном (I)



В спектре комбинационного рассеяния этого вещества были обнаружены характер
линии группы C=O (1697 см⁻¹) и двойной связи C=C (1607 см⁻¹). Изомер этого сое
нения (C_6Cl_6O) с т. пл. 51° (II), полученный впервые М. И. Гостевым [2] в 1947 г. пу
взаимодействия пентахлорфенолята калия с хлором в инертных растворителях, им
желтую окраску [в отличие от почти бесцветного соединения (I)].

Спектр комбинационного рассеяния этого изомера удалось получить только п
возбуждении зеленой линией ртути, причем хорошо наблюдались только две лин
1180 и 1531 см⁻¹; линий в области 1600—1800 см⁻¹ (область частот двойных связей)
наружить не удалось. Имея в виду, что у пентахлорфенола линия бензольного кол
имеет частоту 1545 см⁻¹, мы отнесли линию 1531 см⁻¹ нашего соединения также к б
зольному кольцу, считая эту линию за признак ароматического строения. Коэффици
интенсивности этой линии, однако, гораздо больше, чем обычно наблюдается у ли
бензольного кольца. Сам путь получения соединения II говорит в пользу аромати
ского строения. Дальнейшие попытки получения более полного спектра комбинаци
ного рассеяния соединения II не дали положительных результатов. При попытках
лучения спектра раствора в CCl_4 в синей области спектра наблюдался лишь сплош
фон: при повторных экспозициях раствор быстро обесцвечивался, и в спектре
являлись все характерные линии комбинационного рассеяния соединения I: очевид
под действием света происходило химическое превращение вещества.

В ультрафиолетовом спектре поглощения соединения I (рис. 1, кривая *1*, раство
тель изооктан) наблюдалась интенсивная полоса поглощения 2620 Å. В спектре сое
нения II (кривая *2*, свежеприготовленный раствор) наблюдается более слабая пол
2600 Å и значительно более слабая полоса 3650 Å (частично захватывающая фиол
вую область спектра и придающая желтый цвет).

При стоянии раствора II в изооктане в течение нескольких дней полоса 365
постепенно исчезает, а полоса 2600 Å несколько усиливается, возможно, частично
счет образования соединения I (кривая *3* на рис. 1 получена после недельного х
нения раствора II в обычной колбе).

К сожалению, по ультрафиолетовым спектрам нельзя было получить дополните
ных сведений о структуре молекул соединения II: можно заметить лишь, что спе
поглощения этого соединения, пожалуй, больше похож на спектр гексахлорциклоге
диенона (рис. 1, кривая *1*), чем на спектр пентахлорфенола (кривая *4*) или пентахл
фенолята калия (спектр последнего весьма похож на спектр пентахлорфенола и им
в изооктане полосу $\lambda_{макс}$=3030 Å.) На рис. 1 приведена также кривая *5* поглощения
створа соединения III $C_{12}Cl_{10}O_2$, получающегося по М. И. Гостеву [2] при отщепле
двух атомов хлора из двух молекул соединения I (т. пл. вещества 178°). Все кри
поглощения, изображенные на рис. 1, получены при помощи фотоэлектрическ
спектрофотометра Бекмана (модель DU); в качестве растворителя применялся чис
изооктан (2,2,4-триметилпентан). (Коэффициенты поглощения ε вычислены по соот

нию $I/I_0 = 10^{-\varepsilon cd}$, где c — концентрация вещества в растворе в молях/литр, d — щина слоя в сантиметрах).

Растворы в CCl_4 имеют очень сходные спектры поглощения. Раствор II в CCl_4 из- яется при хранении так же, как и раствор в изооктане.

Инфракрасные спектры поглощения были изучены в области 900—1900 $см^{-1}$. В ка- тве растворителя служил CCl_4. Для измерений применялся спектрометр Хильгера ризмой из NaCl. Были получены также спектры веществ в твердом состоянии; для ерений применялась взвесь мелкого порошка в вазелиновом масле. На рис. 2 изо- жены спектры растворов соединений I, II и III. У всех трех соединений найдена нь интенсивная полоса в области 1680 $см^{-1}$ (1685 $см^{-1}$ у I, 1680 $см^{-1}$ у II и III). Эта по- а наблюдается как у растворов, так и у твердых веществ. Известно, что карбониль- группа дает в этой области очень интенсивную полосу. В остальной части спектров I

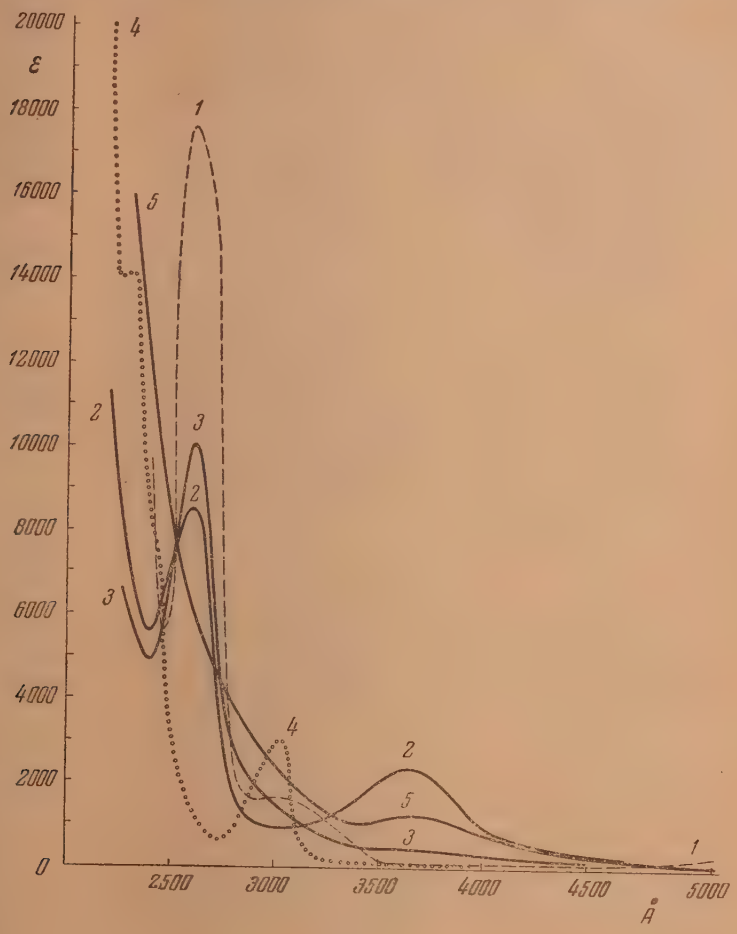
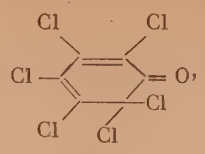


Рис. 1

I замечается довольно большое сходство; наиболее интенсивные полосы в области ее высоких частот (~1100, 1250, 1370, 1570, 1680 $см^{-1}$) повторяются. Заметим, что ентахлорфенола и пентахлорфенолята калия интенсивных полос в области 1600— 8) $см^{-1}$ не имеется. В связи со всем этим можно заключить, что соединения I, II и имеют карбонильную группу и имеют существенное сходство в строении или, по рйней мере, в строении отдельных частей молекул. Замечание о сходстве в меньшей тени относится к спектру соединения III, спектр которого в области 1000—1500 $см^{-1}$ ественно отличается; существенное отличие наблюдается, как видно из рис. 1, и льтрафиолетовых спектрах поглощения. Поглощение в более далекой части ультра- летовой области позволяет считать возможным, что в системе сопряженных двой- связей соединения III участвует меньшее число кратных связей.

Изложенные результаты подтверждают полученные ранее выводы о строен соединения I, но отвергают выводы о том, что соединение II с т. пл. 51° имеет бензо ное строение [1]. Для решения вопроса о том, не имеет ли соединение II строен циклогексадиенона



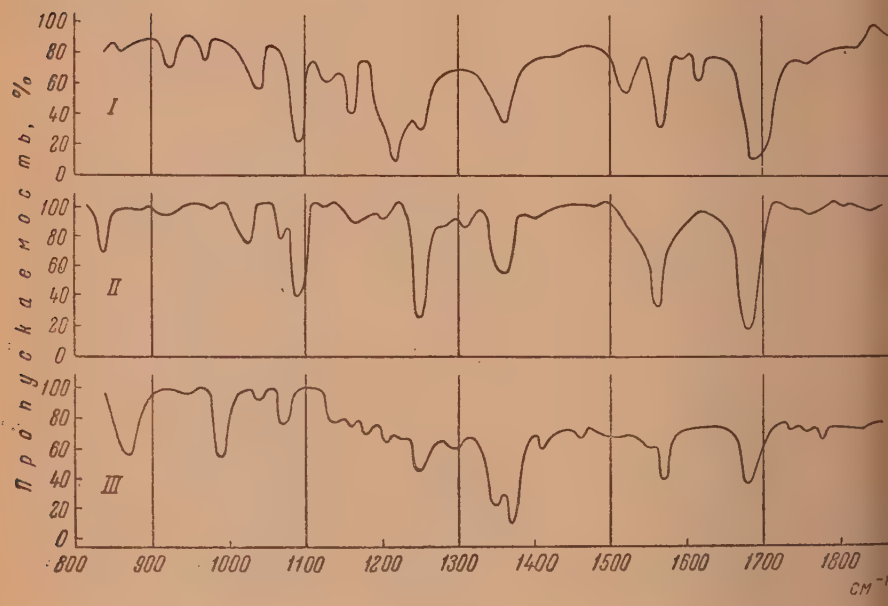


Рис. 2

данных по инфракрасным спектрам недостаточно (тоже можно сказать и про д польные моменты, ср. [3]). Данные по ультрафиолетовым спектрам поглощения противоречат этой формуле. Для окончательного решения вопроса о строении сое нения II целесообразно провести рентгеновское исследование кристаллов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
9.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, М. И. Гостев, Журн. физ. химии, 24, 938, 1950.
2. М. И. Гостев, Докторская диссертация, Москва, 1951.
3. А. Н. Шидловская, М. И. Гостев, Я. К. Сыркин, ДАН, 87, 1 1952.

ХРОНИКА

ВАСИЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ПЕТРОВ — ВЫДАЮЩИЙСЯ ФИЗИКО-ХИМИК И ПЕРВЫЙ РУССКИЙ ЭЛЕКТРОХИМИК

(К 150-летию электрохимии в России)

Н. Е. Хомутов

«Я надеюсь, что просвещенные и беспристрастные физики по крайней мере некогда согласятся отдать трудам моим ту справедливость, которую важность сих последних опытов заслуживает».

В. В. Петров

(*Известие о гальвани-вольтовских опытах*)

Выдающийся русский ученый, академик Василий Владимирович Петров (1761—), принадлежит к плеяде тех научных деятелей, открытия которых составляют гор-ь нашей отечественной науки.

В 1803 г., т. е. 150 лет назад, был опубликован важнейший труд В. В. Петрова вестие о гальвани-вольтовских опытах» [1], сделавший бессмертным имя его автора. труд содержит описание результатов исследований В. В. Петрова по электриче-, которые наряду с открытиями Гальвани и Вольта внесли большой вклад в на-вшие тогда складываться научные дисциплины — электрохимию и электро-ику. Дату выхода этого труда в свет с полным основанием следует рассматривать дату рождения в России научных дисциплин электрохимии и электротехники.

В текущем году исполняется 150 лет со дня выхода в свет второго большого а В. В. Петрова по электричеству: «Новые электрические опыты» [2], в кото-также содержится описание некоторых электрохимических исследований.

В. В. Петров принадлежит к числу тех замечательных ученых, в жизни и дея-ности которых воплощены типичные черты великого русского народа, его ясный упорство в достижении цели, огромное трудолюбие, глубокий патриотизм. В. В. ов, выходец из народной толщи, прошел тернистый жизненный путь. В. В. Петров олучил университетского образования. Он овладел современной ему наукой путем образования. Сформировался как выдающийся ученый непосредственно под влия-е научных традиций М. В. Ломоносова.

Биографические сведения о В. В. Петрове весьма скудны, они получены и система-зрованы недавно в результате исследований архивных материалов А. А. Елисеевым и другими учеными. Из этих данных мы знаем, что В. В. Петров родился в ни (Курская обл.), 8 июля 1761 г., где в приходской школе получил началь-образование. Затем учился в Харьковском коллегиуме и в гимназии. Не закончив назии, поступил на службу в качестве учителя в училище Колывано-Воскресен-горных заводов на Алтае. С 1791 г. работал в Петербурге, сначала учителем фи-в инженерном училище. С 1793 г. преподавал математику в Медико-Хирургиче-академии. В 1800 г. произведен в ординарные профессора. В 1802 г. избран чле-корреспондентом в Академию наук. В 1809 г. избран экстраординарным, а в г.—ординарным академиком.

Основная научная деятельность В. В. Петрова связана с Медико-Хирургической емией и с Академией наук в Петербурге. Огромные научные заслуги В. В. Петрова ли оценены в России при его жизни. Последние годы своей жизни В. В. Петров л в особенно тяжелой и гнетущей обстановке, встречая враждебное отношение ционного руководства академии. В 1827 г. на основании клеветнического доклада ота он был отстранен от заведывания созданным им физическим кабинетомАка-и наук, а позднее—и от преподавательской деятельности. В. В. Петров скончался 34 г.

Основная научная деятельность В. В. Петрова развернулась в первой четверти лого столетия. Как известно, этот период в истории России ознаменован такими ними событиями, как Отечественная война 1812 г. и восстание декабристов 1825 г. же период характеризуется бурным ростом национальной культуры русского да. Политическая жизнь этого периода характеризовалась наступлением реакции акобесия. Исследования В. В. Петрова посвящены изучению электричества,

явления люминесценции, процессов горения, метеорологии, гидрологии и р
других вопросов физики и химии. Наиболее важными из них являются раб
по электричеству. В. В. Петровым по изучению электричества проделано бо
шое число опытов, приведших его к открытию ряда новых явлений. В первой
его работ по электричеству [1] открыто явление электрической дуги, плав
ние металлов в дуге, электровосстановление металлов, накаливание и свечение уг
электрическим током в разреженной атмосфере, и проведены многие наблюдения,
сающиеся электролиза.

Следует заметить, что изучение электрохимических явлений в России было нач
вслед за появлением известия об открытии Вольта (1800 г.). Уже в сентябре 180
в Петербургской Академии наук А. А. Мусиным-Пушкиным демонстрировались
бличные гальванические опыты при помощи батареи, состоявшей из 150 пар сереб
ных и цинковых пластинок, привлекшие к себе большое внимание научной общест
ности.

Осенью 1801 г. В. В. Петровым были разработаны планы систематического гл
кого изучения гальванических явлений. По рекомендации В. В. Петрова Медико-
ургическая академия заказала вольтову батарею огромных размеров. Эта батар
состоящая из 4200 пар цинковых и медных пластинок, была смонтирована В. В. П
ровым в апреле 1802 г. При изготовлении этой батареи В. В. Петровым был исполь
ван принципиально новый конструктивный прием, обеспечивавший получение бата
большой мощности и с устойчивым во времени напряжением.

До работы В. В. Петрова гальванические источники тока готовились путем нак
дывания металлических пластин одна на другую, причем между ними помещались п
кладки из бумаги, смоченной раствором соли. Такой источник тока имел форму сто
и назывался вольтовым столбом. Эта конструкция при достаточно большом числе кр
ков имела очень большую высоту и при работе быстро уменьшала свою мощность. П
тяжестью столба происходило выдавливание жидкости из бумажных прокладок
нижней части столба, вследствие чего росло внутреннее сопротивление батареи, а с
довательно, уменьшалось ее рабочее напряжение.

Горизонтальное расположение пластинок в батарее В. В. Петрова было замен
вертикальным, чем устранялся наиболее существенный недостаток вольтова стол
Благодаря этому нововведению конструкция В. В. Петрова обеспечивала получе
батареи сколь угодно больших размеров, устраняла явление выдавливания жидко
и создавала возможность получения устойчивого рабочего напряжения. Бата
В. В. Петрова помещалась в деревянном ящике, в котором предусматривались жело
для пластинок и перегородки для секций батареи, состоящих из десяти и более сл
металлических пар пластинок. Внутренняя поверхность ящика покрывалась сур
ным лаком. Такая конструкция батареи обеспечивала надежную изоляцию отдель
пластин и секций и устраняла возможность коротких замыканий внутри батаре

В. В. Петров при работе со своей батареей широко применял изоляцию прово
батареи и предметов, которые подвергались действию гальванического тока. К не
ходимости применения изоляции В. В. Петров пришел в результате анализа собст
ных наблюдений, приведших его к заключению, что «от изолированной обоими теп
объявленными способами гальвани-вольтовской батареи происходили приме
сильнейшие действия, нежели как от неизолированной при сходных всех прочих
стоятельствах» [1]. Таким образом батарея В. В. Петрова является прообразом
временных химических источников тока.

Следующее значительное усовершенствование ее, сделанное другими учеными,
стояло в замене бумажных прокладок растворами электролитов в воде.

В. В. Петрову принадлежат первые исследования режима работы батареи. В св
книге он отмечает, что сила батареи и продолжительность ее действия зависят от к
центрации раствора соли и от температуры. Наибольшая сила и наибольшая прод
жительность действия батареи, как он отмечает, наблюдаются в том случае, ко
применяется более концентрированный раствор соли. Благодаря внесенным усовер
ствованиям в конструкцию батареи В. В. Петров располагал очень мощным, удоб
в работе, непрерывно действующим источником гальванического тока. Наличие та
источника тока существенно способствовало успеху его работ. Батарея В. В. Пет
в те времена не имела себе равных в мире. Наиболее мощная батарея, построенная
Западе, даже значительно позднее, в 1810 г. английским ученым Деви, состо
только из 2000 пар пластинок.

При помощи сконструированной батареи В. В. Петров провел большое число о
тов по электролизу воды и многих других жидкостей. В опытах по электролитическ
разложению воды В. В. Петров впервые использовал параллельное соединение
ктрических ячеек, которое в наше время нашло широкое применение в электро
нике и электрохимии.

При изучении электролиза воды В. В. Петров интересовался выяснением ч
пар пластинок меди и цинка, составляющих батарею, необходимую для разложе
воды. Далее В. В. Петров исследовал возможность применения различных матери
в качестве электродов для разложения воды и нашел, что для этой цели приго
металлы Cu, Fe, Ag, Au, Sn, Pb, графит, сера, древесный уголь и другие м
риалы. При этом он заметил, что наиболее обильно выделялись газы при примене
графитовых электродов. Специальными опытами он установил, что лед не прово

а. Исследуя возможность применения для электролиза растворов нашатыря в воде, показал, что и в этом случае происходит разложение воды. В этой же работе В. Петров исследовал действие гальванического тока на свежий яичный белок и свежее коровье молоко и обнаружил свертывание и отвердевание белка и створивание молока.

В своих опытах В. В. Петров изучал влияние температуры на процесс электролиза ы и на действие батареи и нашел, что этот процесс может протекать и при довольно ких температурах (до 30° холода по Реомюру). Таким образом В. В. Петров сиатически изучал влияние важнейших факторов на процесс электролитического ложения воды и получил весьма ценные результаты.

Далее в опытах В. В. Петрова исследовалась возможность электролитического разения спирта, оливкового, миндального, орехового и других масел. В результате х опытов он нашел, что перечисленные выше вещества для своего разложения тре-т огромной батареи и должны быть предварительно нагреты до температуры кипе-. Из факта покрытия электродов оксидами В. В. Петров сделал правильное заклюие, что спирт и указанные масла содержат кислород. Серия опытов В. В. Петрова вящена изучению электролиза различных цветочных настоек в воде (из цветов лок, цветов желтухи, из цветов пурпурового проскурняка и раствора лакмуса), меняя электроды из различных металлов. В этой серии опытов В. В. Петровым о показано, что электролиз цветочных настоек сопровождался изменением цвета твора, причем характер изменения цвета зависел от природы электродов. Таким азом в опытах Петрова установлена важная роль природы электродов для течения ктролитический реакции с участием органических веществ.

В. В. Петров, наряду с исследованиями электролиза жидких растворов, поставил ию опытов по электролизу окислов металлов. С этой целью он смешивал окисел алла (окись свинца, окись ртути, окись олова) с порошком древесного угля и подал действию своей батареи. При этом он наблюдал выделение чистых металлов. Слетельно, в опытах В. В. Петрова был открыт электролитический способ получе-металлов, представляющий в наше время одну из наиболее мощных отраслей аллургии.

Чрезвычайно большое значение для науки имело открытие В. В. Петровым электеской дуги, изучение ее свойств и предсказание области ее применения. В. В. Петров описание явления электрической дуги и указал на возможность применения ее для ей освещения, электроплавки металлов и электровосстановления металлов из инений. Эти возможности, как известно, были реализованы в технике в конце пого столетия. В частности, применение электрической дуги для сварки металлов быуществлено русскими учеными Н. Н. Бенардосом и Н. Г. Славяновым.

В. В. Петров глубоко интересовался природой гальванических явлений. В отлиот многих западноевропейских ученых, стоявших на позициях контактной теории ьта, В. В. Петров видел причину возникновения гальванического тока в химичеx реакциях. Он полагал, что к числу таких реакций можно отнести реакцию взаойствия кислорода, входящего в состав кислот, с металлами электродов. Непосредно из своих опытов он знал, что соли, раствором которых смачиваются бумажные ы, разлагаются в процессе работы батареи.

В. В. Петров также ставил опыты, имевшие целью установление связи магнитных ектрических явлений, что видно из следующей цитаты: «Мне также не удалось соить магнитных свойств железным и стальным пластинкам, которые однажды с час, кругой раз около 6 часов находились в сообщении с полюсами гальвани-вольтов батареи».

В. В. Петров провел серию опытов по изучению электрического разряда в газах. этом он заметил, что в разреженном газе раскаленные электродные угли дают ение, не сопровождаемое сгоранием угля. Это открытие В. В. Петрова находит менение в настоящее время в лампах накаливания. Далее В. В. Петровым исслелось свечение самих газов под действием разряда.

Вторая важная работа В. В. Петрова по электричеству «Новые электрические опы» [2] посвящена выяснению природы электричества. В этой работе ему удалось убекльно доказать, что все металлы можно наэлектризовать при помощи трения, вопи широко распространенному взгляду среди значительной части физиков того ени о невозможности электризации металлов.

В. В. Петровым также было отмечено, что под действием электрической искры, изводимой электрической машиной в сухом воздухе, происходит окисление азота. аичие окислов азота он констатировал по появлению своеобразного цвета, запаха и отных свойств атмосферы после прохождения в ней искры. В этой же работе он чает, что при повышенной температуре воздух делается хорошим проводником етричества. Следовательно, В. В. Петровым внесен значительный вклад в электрию газов.

Академик В. В. Петров является выдающимся исследователем люминесценции. Люсценция, или так называемое холодное свечение тел, интересовало В. В. Петрова жизнь.

Академик С. И. Вавилов [4] в своей юбилейной статье отмечает, что исследования . Петрова в области люминесценции на безотрадном общем фоне в конце 18 и начале ека занимают видное и исключительное место.

На основе своих наблюдений В. В. Петров пришел к заключению что свечение гн лых деревьев, а также свечение рыб, червяков и других представителей животно мира, является результатом медленного их окисления и что этот тип свечения наблюдается в отсутствие кислорода.

В. В. Петров изучал свечение минералов в темноте, в особенности, плавиково шпата, и установил, что этот тип свечения не связан с реакциями окисления кислородо а наступает после предварительного освещения минералов солнечным светом. Так образом, как отмечает академик С. И. Вавилов, важнейшая заслуга В. В. Петрова в эт области состоит в том, что ему удалось разграничить два типа люминесценции: хем люминесценцию и фотолюминесценцию.

Большая работа В. В. Петровым выполнена по экспериментальному обосновани кислородной теории горения, выдвинутой в конце 18 столетия французским учен Лавуазье. Результаты этих опытов приводятся главным образом в сочинении: «Со рание физико-химических новых опытов и наблюдений Василия Петрова [5].

Тонко проведенными экспериментами В. В. Петров показал, что в безвоздушн пространстве многие горючие вещества, в том числе и фосфор, не подвержены горени

Изучение научного наследия В. В. Петрова показывает, что в его лице мы име крупнейшего представителя науки начала прошлого столетия. Открытия В. В. Петро не были в полной мере оценены его современниками. На большие заслуги В. В. Петро перед наукой в России ученые обратили внимание лишь в 1892 г. К настоящему вр мени благодаря работе ряда ученых [3, 4, 6, 7] выявлена роль В. В. Петро в науке. Однако ряд его трудов, в том числе «О влиянии света и в особенности ф олетовых солнечных лучей на намагничивание стальных и железных брусьев», найдены до настоящего времени.

К сожалению, и в наше время имеются отдельные ученые, явно недооценивающ роль В. В. Петрова в создании электрохимии.

Советская научная общественность высоко ценит научное наследие В. В. Петров продолжает его славные традиции и в своей памяти навсегда сохранит имя этого зам чательного ученого, посвятившего всю свою жизнь беззаветному служению нау и родине.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
19.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Известие о гальвани-вольтовских опытах, которые производил профессор физи Василий Петров, посредством огромной наипаче батареи, состоявшей иногда 4200 медных и цинковых кружков и находящейся при Санкт-Петербургской Мед ко-Хирургической академии, СПб, 1803.
2. Новые электрические опыты профессора физики Василия Петрова, который оны опытами доказывает, что изолированные металлы и люди, а премногие только в гретые тела могут соделываться электрическими от трения, наипаче же стегания шерстью, выделанных до нарочитой мягкости мехов и некоторыми другими т лами; также особливые опыты, деланные различными способами для открытия пр чины электрических явлений, СПб, 1804.
3. А. Л. Елисеев, Василий Владимирович Петров, М.—Л., 1949.
4. Академик В. В. Петров, Сборник статей и материалов под редакцией академи С. И. Вавилова, Изд-во, М.—Л., 1940.
5. Собрание физико-химических новых опытов и наблюдений Василия Петрова, пр фессора физики при академии Санкт-Петербургской Медико-Хирургической и св бодных художеств, СПб, 1801.
6. Б. Б. Кудрявцев, Василий Владимирович Петров, М., 1952.
7. Л. Д. Белькинд, Василий Владимирович Петров, В кн. Люди русской на ки, М.—Л., 1948, стр. 83—89.

СОДЕРЖАНИЕ

П. М. Стадник. О некоторых физических и химических особенностях диффузионного пламени . . . 577
Д. Н. Шигорин. Исследование строения кето-энольных таутомеров методом колебательных спектров и меченых атомов . . . 584
К. С. Ляликов и В. Н. Пискунова. Уравнение растворимости бромистого серебра в аммиаке . . . 595
Э. С. Левин и З. И. Фодиман. Восстановление ароматических галоидопроизводных на ртутном капельном электроде . . . 601
В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. VI. Радикально-цепная схема окисления пропана . . . 613
Э. С. Саркисов. Энергия кристаллической решетки и строение атома . . . 627
А. И. Августиник, О. Н. Сеткина и Е. Н. Федорова. Исследование тонкого строения «фарфоровых» стекол по их спектрам отражения и поглощения в инфракрасной области спектра . . . 637
Е. А. Шугам. Кристаллическая структура ацетилацетоэтерата меди . . . 643
П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков и Г. Г. Мирская. Термодинамические исследования при низких температурах. III. Теплоемкость хлористого калия между 12 и 300°К. Энтропия хлористого калия при 298,16°К . . . 645
В. Н. Кострюков, Р. А. Алиханянц, Б. Н. Самойлов и П. Г. Стрелков. Термодинамические исследования при низких температурах. IV. Методика измерения теплоемкости конденсированных газов 650
М. Е. Лернер и О. К. Кудра. Напряжения разложения растворов бромистого алюминия в бромистом этиле . . . 656
М. Д. Кочергинский и П. Д. Луковцев. О поляризации пористого окисно-марганцевого электрода марганцево-цинкового элемента . . . 661
А. Г. Стромберг и Т. М. Маркачева. Полярографическая кулометрия. Определение числа электронов в процессе восстановления хинолина, изохинолина и хинальдина на ртутном капельном электроде . . . 671
В. А. Жданов и Пак Ен-бо. К теории кристаллических решеток типа BiF_3 . . . 683
В. А. Жданов и М. С. Цхай. К теории никель-арсенидных структур 688
В. Н. Никитин и Т. В. Яковлева. Исследования в области поворотной изомерии. I. Спектроскопическое проявление поворотной изомерии и метод обработки результатов . . . 692
В. Н. Никитин и Т. В. Яковлева. Исследования в области поворотной изомерии. II. Поворотная изомерия в изопрене . . . 697
Ю. А. Лысенко, О. А. Осипов и Н. Н. Феодосьев. Теплоты смешения для систем, образованных четыреххлористым титаном с этилацетатом и н-бутилацетатом . . . 700
В. К. Марков. О размерности парахора и его физическом значении . . . 703
А. В. Никольская и Я. И. Герасимов. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом э. д. с. Система кадмий — висмут . . . 713
В. А. Кожеуров. Явление ограниченной растворимости в бинарных силикатных расплавах . . . 729
В. К. Семенченко и Т. И. Шашкина. Влияние концентрации примесей на взаимную растворимость расплавленных солей . . . 735
М. А. Лунина и Н. И. Кобозев. Исследование каталитического механизма окислительной полимеризации . . . 745
А. Т. Ваграмян и А. П. Попков. К теории электролитических выпрямителей . . . 752

Дискуссия

Е. Я. Миндович. Некоторые замечания по поводу статьи Р. М. Васенина «О возможности вычисления потенциалов нулевого заряда» . . . 757
С. В. Горбачев. О выводе уравнения Шилова . . . 760

Письма в редакцию

П. П. Шорыгин и М. И. Гостев. Спектроскопическое исследование продуктов хлорирования пентахлорфенола . . . 762

Хроника

Н. Е. Хомутов. Василий Владимирович Петров — выдающийся физико-химик и первый русский электрохимик (К 150-летию электрохимии в России) . 765

Т-01695 Подписано к печати 7/V 1954 г. Печ. л. 16,44 + 2 вклейки
Уч.-изд. 18,3 Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. 6. Зак. 171. Тираж 4475 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.